

DARSTELLUNG UND IR-SPEKTROSKOPISCHE
UNTERSUCHUNG VON POLYGERMANATEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
WOLFGANG REPENTHIN
aus Berlin

D 188

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

DARSTELLUNG UND IR-SPEKTROSKOPISCHE
UNTERSUCHUNG VON POLYGERMANATEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

WOLFGANG REPENTHIN

aus Berlin

D 188

1. Gutachter : Prof. Dr. K. F. Jahr

2. Gutachter : Prof. Dr. W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung : 18. OKT. 1967

Tag der Promotion : 8. JUNI 1968

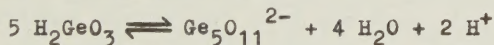


Inhalt

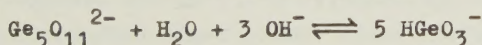
1.0	Einleitung und Problemstellung.....	1
2.0	Darstellung von Orthogermaniumsäure-tetraäthylester	6
2.1	Beschreibung der Apparatur.....	6
2.11	Darstellung des Orthogermaniumsäure-tetraäthyl- esters nach der Methode von Bradley und Kay.....	8
2.2	Darstellung von Germaniumtetrachlorid aus Rückständen.....	9
3.0	Die Hydrolyse des Germaniumsäure-tetraäthylesters..	10
3.1	Hydrolyse in Gegenwart von KOH.....	11
3.11	Kalium-Germanat aus wäßriger Lösung.....	11
3.2	Hydrolyse in Gegenwart von Guanidin.....	12
3.3	Hydrolyse in Gegenwart von Alkylaminen.....	18
3.31	Alkylammonium-Germanate aus wäßriger Lösung.....	23
3.4	Hydrolyse in Gegenwart von Piperidin.....	25
3.41	Piperidinium-Germanate aus wäßriger Lösung.....	28
3.5	Hydrolyse in Gegenwart von Ammoniak bzw. Tri-n-Butylamin.....	30
3.6	Hydrolyse in Gegenwart von Pyridin.....	34
4.0	IR-spektroskopische Untersuchungen der dargestellten Germanate.....	37
4.1	IR-Spektrum von Kalium-Germanat und Guanidinium-Germanat.....	38
4.2	IR-Spektrum von Piperidinium-Germanat.....	39
4.3	IR-Spektrum von einigen Alkylammonium- Germanaten.....	43
4.4	IR-Spektrum von Ammonium-Germanat und Tri-n-Butylammonium-Germanat.....	43
4.5	IR-Spektrum von Pyridinium-Germanat.....	47
5.0	Analysenmethoden.....	49
5.1	Bestimmung von Ammoniak und organischen Basen...	49
5.2	Bestimmung von Germanium.....	49
5.3	Alkoxybestimmung.....	52
6.0	Zusammenfassung.....	53
7.0	Literaturverzeichnis.....	55

1.0 Einleitung und Problemstellung

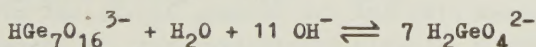
Seit den ersten Untersuchungen auf dem Gebiet der Germanate von W. Pugh (1) und A. Tchakirian (2) sind zahlreiche Arbeiten veröffentlicht worden, die sich mit der Aufklärung des Zustandes der Germaniumsäure in Lösung sowie mit der Darstellung und Strukturaufklärung von Germanaten befassen. In einigen dieser Arbeiten wird die Existenz einer Pentagermaniumsäure in alkalischen GeO_2 -Lösungen angenommen. Das Konzentrationsmaximum der Pentagermanate soll dabei in einem pH-Gebiet zwischen 8 - 9 liegen. Carpenis Ansicht (3), daß auch GeO_2 in wässriger Lösung hauptsächlich als Pentagermaniumsäure vorliegt, wurde von P. Souchay (4) unter Berücksichtigung der kryoskopischen Daten von W. A. Roth und O. Schwartz (5) kritisiert. Da die konzentrierte wässrige Lösung von GeO_2 eine normale Gefrierpunktserniedrigung aufweist, kam er zu der Auffassung, daß in wässriger Lösung fast nur H_2GeO_3 vorhanden ist, die mit wachsendem pH der Kondensation zu Pentagermanat und bei weiterer Zunahme des pH wieder der Depolymerisation zu Monogermanat unterliegt. Die schwache Acidität wässriger GeO_2 -Lösungen erklärte Souchay durch die Ausbildung eines Gleichgewichtes:



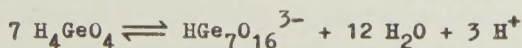
Dagegen konnte von H. Nowotny und A. Wittmann nachgewiesen werden (6)(7)(8), daß die in der Literatur beschriebenen kristallinen Pentagermanate (9)(10)(11)(12) nicht existieren, daß diese Verbindungen vielmehr als Heptagermanate zu formulieren sind. Die Autoren nahmen deshalb an, daß sich statt des Pentagermanats stets das $\text{HGe}_7\text{O}_{16}^{3-}$ in einem Bereich um pH 9 bildet. In Lösungen von pH 9 würde dann statt des von Souchay angenommenen Gleichgewichtes (4)



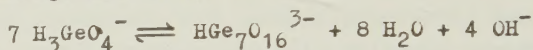
eine ähnliche Reaktion treten (7):



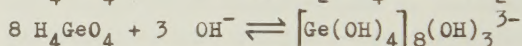
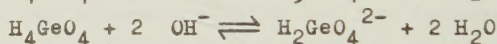
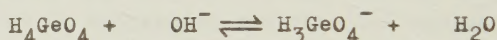
Die schwache Acidität von wässrigen GeO_2 -Lösungen wäre dann auf folgendes Gleichgewicht zurückzuführen (13)(14):



Dieses Gleichgewicht liegt ganz auf der linken Seite und wird erst durch eine pH-Erhöhung auf die Seite des polymeren Anions verschoben. Untersuchungen ergaben ferner, daß im pH-Gebiet um 11 neben H_3GeO_4^- eine kleine Menge $\text{H}_2\text{GeO}_4^{2-}$ vorliegen. Die H_3GeO_4^- befinden sich ebenfalls in einem pH-abhängigen Gleichgewicht (14):



Sehr präzise potentiometrische Titrations und ihre Auswertung unter Verwendung einer elektronischen Rechenanlage (15) (16)(17) führten zu dem Ergebnis, daß in Lösungen, die konzentrierter als 0,004 m an Germaniumsäure sind, undissoziierte H_4GeO_4 neben H_3GeO_4^- und $\text{H}_2\text{GeO}_4^{2-}$ vorliegen. Daneben tritt noch ein mehrkerniges Anion mit 8 Germaniumatomen und einer Ladung -3 auf, über dessen Struktur aber keine Angaben gemacht werden konnten. Es wurden folgende Gleichgewichtsreaktionen ermittelt:



Wie schwierig der Lösungszustand des GeO_2 in wässriger Lösung zu deuten ist, geht aus zwei russischen Veröffentlichungen (18)(19) hervor. In beiden Arbeiten wurden die gleichen Themen behandelt, die Ergebnisse jedoch unterschiedlich interpretiert:

Es wurde die Löslichkeit von GeO_2 in Ammoniak in Abhängigkeit von dessen Konzentration untersucht. Der steile Anstieg der Löslichkeit des GeO_2 mit Zunahme der NH_3 -Konzentration erreichte mit 158,6 g/L in 1,2 % NH_3 -Lösungen ein Maximum. Eine weitere Erhöhung der NH_3 -Konzentration führte zu einer Abnahme der Löslichkeit. In 2,5 % NH_3 -Lösungen wurde nur noch eine Löslichkeit von 2,55 g/L festgestellt. Die hohe Löslichkeit von GeO_2 in verdünnter ammoniaklösung wurde von O. D. Lyakh (18) auf die Bildung des leicht löslichen Salzes $(\text{NH}_4)_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot (4+x)\text{H}_2\text{O}$ zurückgeführt. In konzentrierten NH_3 -Lösungen nimmt dagegen der Hydratationsgrad ab und führt zur Bildung des unlöslichen ammoniumheptagermanats $(\text{NH}_4)_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (18).

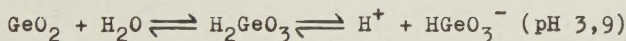
Die gleichen Beobachtungen machten auch V. A. Vekhov und

Mitarbeiter (19). Die starke Löslichkeit des GeO_2 wurde jedoch der Bildung von Pentagermanat zugeschrieben. Das Löslichkeitsmaximum wurde von den Autoren mit 15,4 g GeO_2 /100 g H_2O bei einer NH_3 -Konzentration von 1,17 g NH_3 /100 g H_2O angegeben. Derartige Lösungen hatten einen pH-Wert von 8,2. Sie wandelten sich nach einigen Tagen in ein unbewegliches, durchsichtiges, lyophile Gel um. Nach dem Trocknen des Gels im Vakuumexikator über konzentrierter Schwefelsäure wurde eine feste, glasige Masse erhalten. Die Analyse ergab gute Übereinstimmung mit einem Pentagermanat der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_5\text{O}_{11} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$:

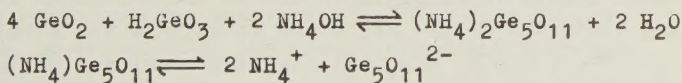
gefunden	GeO_2 : 74,6 %	NH_3 : 5,05 %	H_2O : 20,35 %
berechnet	GeO_2 : 74,6 %	NH_3 : 4,9 %	H_2O : 20,5 %

Interessant war ferner die Feststellung, daß die GeO_2 -Lösungen mit einem NH_3 -Gehalt $> 7,06$ g/100 g H_2O nach einiger Zeit reines GeO_2 ausscheiden. Die Untersuchungsergebnisse wurden von Vekhov und Mitarbeitern durch folgende Gleichgewichtsreaktionen gedeutet:

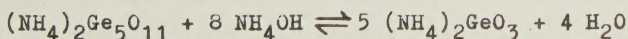
Beim Lösen von GeO_2 in reinem Wasser bilden sich Meta- und Orthogermaniumsäure:



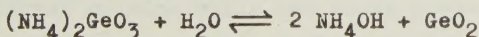
Wird dieser Lösung etwas Ammoniak zugefügt, so findet unter dem Einfluß der OH^- eine Kondensation zu Pentagermanat statt:



Die Konzentration an Pentagermanationen erhöht sich mit wachsender NH_3 -Konzentration bis zu einem pH von 8,2. Steigt der pH-Wert der Lösung über 8,2, so werden die Pentagermanationen wieder zersetzt:



Das gebildete Monogermanat wird sofort hydrolysiert:



Eine eindeutige Aussage über den Zustand der Germaniumsäure in wässriger Lösung kann offensichtlich noch nicht getroffen werden. Mit Sicherheit liegen aber in wässriger Lösung viele Gleichgewichte vor. Je nach dem pH der Lösung wird die eine

oder die andere Ionenart dominieren. Daß mit wachsendem pH eine Kondensation zu mehrkernigen Komplexen stattfindet, ist ebenfalls erwiesen. Ein Kondensationsgrad von 7 wurde bei kristallinen polygermanaten gefunden, die man aus wäßriger Lösung zwischen pH 8 und 10 erhalten hatte. Es ist nahelegend, von der Zusammensetzung der festen Phase auf die in Lösung vorliegende Ionensorte zu schließen. Damit ist aber noch nicht bewiesen, daß sie tatsächlich die in der Lösung vorherrschende Ionensorte ist. Daß bei den Germanaten ein Gleichgewicht folgender Art vorliegen kann:

Monogermanat $\rightleftharpoons$ Pentagermanat $\rightleftharpoons$ Heptagermanat
wurde schon von D. A. Everest und J. C. Harrison (20) vorgeschlagen. Bei Erhöhung der Germaniumkonzentration würde eine Verschiebung nach rechts und bei Erhöhung des pH-Wertes nach links stattfinden.

Man kann wohl annehmen, daß das Gleichgewicht Penta- und Heptagermanat weitgehend auf der Seite der Pentagermanate liegt. Wenn man weiter annimmt, daß die Löslichkeit der Pentagermanate sehr viel größer ist als die der Heptagermanate, so muß bei Erreichen des Löslichkeitsproduktes der Heptagermanate eine Gleichgewichtsverschiebung eintreten. Es fällt so lange Heptagermanat aus, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Nun beobachtet man aber, daß bei langsamer Zugabe von Alkalihydroxid zu GeO_2 -Lösungen keine Fällung eintritt, selbst bei einem Verhältnis von Alkali/Ge = $0,43 \pm 3 : 7$ nicht. Das Löslichkeitsprodukt von Heptagermanat wird demnach nicht erreicht. Eine Erhöhung der Alkalikonzentration hat eine Erhöhung des pH-Wertes und damit eine Depolymerisation der kondensierten Ionen zur Folge. Wird jedoch Alkalichlorid zugetropft, so tritt bei ausreichender Germanatkonzentration schnell eine Fällung von Heptagermanat ein. Im Einklang hiermit stehen die Beobachtungen von V. A. Vekhov und Mitarbeitern (19). Die maximale Löslichkeit des GeO_2 in einer NH_3 -Lösung wurde bei einem molaren Verhältnis von $\text{NH}_3/\text{GeO}_2 = 0,47$ gefunden. Diese Lösung wandelte sich in einigen Tagen in ein Gel um, welches nach dem Trocknen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure der Zusammensetzung eines Pentagermanats entsprach.

Betrachtet man den Lösungszustand von GeO_2 im pH-Bereich

zwischen 8 und 10 unter diesem Gesichtspunkt, so ist es verständlich, weshalb man in diesen Lösungen nur Pentagermanat findet, und weshalb nur Heptagermanat ausfallen kann.

Unter hydrothermalen Bedingungen findet Kondensation zu einem Enneagermanat $\text{Ge}_9\text{O}_{20}^{4-}$ statt (14)(21)(22)(23)(24). Aus dem Schmelzfluß wurden Alkali- und Erdalkaligermanate und Verbindungen von GeO_2 mit seltenen Erden erhalten. Die Identifizierung der verschiedenen Polymeren erfolgte hauptsächlich auf röntgenographischem Wege. Es wurden Germanate mit folgenden polymeren Anionen gefunden:

Pyrogermanate	$\text{Ge}_2\text{O}_7^{6-}$	(25)(26)
Tetragermanate	$\text{Ge}_4\text{O}_9^{2-}$	(6)(24)(27)(31)
Pentagermanate	$\text{Ge}_5\text{O}_{11}^{2-}$	(8)(28)
Hexagermanate	$\text{Ge}_6\text{O}_{13}^{2-}$	(28)(31)
Heptagermanate	$\text{Ge}_7\text{O}_{15}^{2-}$	(28)(30)
Oktagermanate	$\text{Ge}_8\text{O}_{17}^{2-}$	(28)

Bisher wurden auf dem Gebiet der Polygermanate entweder Untersuchungen an wäßrigen GeO_2 -Lösungen von verschiedener Konzentration und unterschiedlichem pH-Wert durchgeführt, oder an festen Salzen, die aus diesen Lösungen erhalten wurden. Eine Strukturaufklärung dieser Polygermanate war in einigen Fällen möglich. Unklar blieb dagegen der Lösungszustand der Ionen.

Eine neue Möglichkeit zur Untersuchung des Germanatsystems bietet die Anwendung der sehr erfolgreichen Methode der Salzbildung in organischen Lösungsmitteln durch Hydrolyse von Metallsäureestern von K. F. Jahr, J. Fuchs und Mitarbeitern (32). Die auf diese Weise hergestellten Salze enthalten in der Regel Polyanionen, deren Kondensationsgrad von der Stärke der zur Salzbildung verwendeten Base abhängig ist.

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, welche Kondensationsstufen bei der Hydrolyse des Orthogermaniumsäure-tetraäthylesters in Gegenwart verschiedener Basen auftreten.

2.0 Darstellung von Orthogermaniumsäure-tetraäthylester

Als Ausgangsprodukt stand reines Germaniumtetrachlorid von der „Unterharzer Berg- und Hüttenwerke GmbH.“ Goslar zur Verfügung. Die Darstellung des Germaniumsäure-tetraäthylesters aus GeCl_4 ist nach zwei einander ähnlichen Verfahren in der Literatur beschrieben worden. Die ältere Methode von D. L. Tabern, W. R. Orndorff und L. M. Dennis (33) verwendet Natriumäthylat für die Esterbildung, während bei dem Verfahren von D. C. Bradley und K. Kay (34) Ammoniak und absoluter Alkohol zum Germaniumsäure-tetraäthylester umgesetzt werden. Beide Bildungsreaktionen wurden erprobt (35), wobei sich die Methode von Bradley gegenüber jener von Tabern und Mitarbeitern durch gute Ausbeute und präparative Einfachheit auszeichnete. Sie wurde, mit kleinen Veränderungen an der Apparatur, für die Darstellung benutzt.

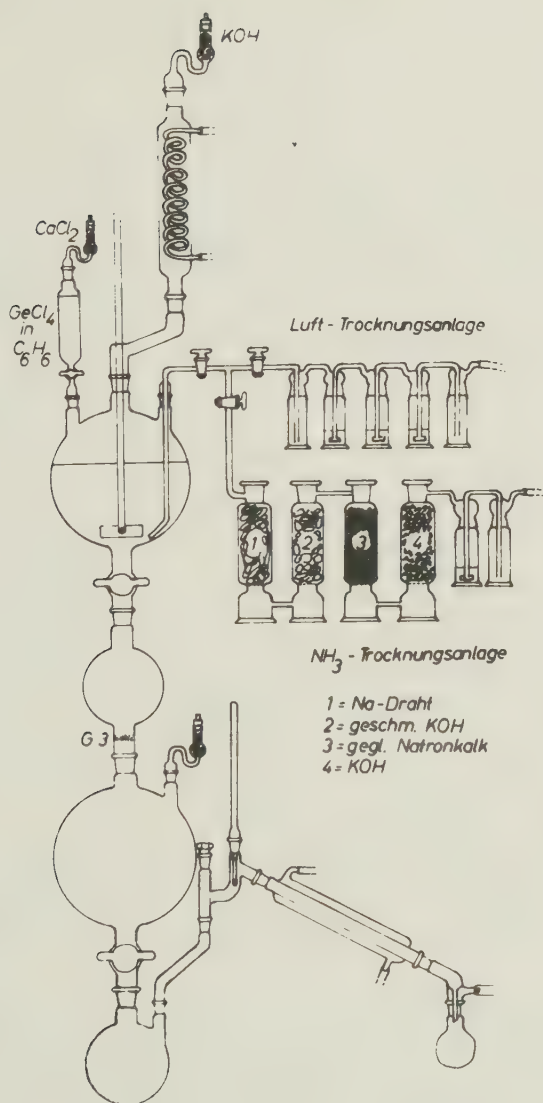
2.1 Beschreibung der Apparatur

Als Reaktionsgefäß dient ein von einem Heizpilz beheizbarer Dreihalskolben von 1000 ml Inhalt. Der Kolbenboden besitzt eine Öffnung, die mit einem Hahn mit großer Bohrung zu versperren ist. Mit Hilfe eines Einleitungsrohres, das bis auf den Kolbenboden reicht, kann NH_3 -Gas in die Reaktionslösung geleitet werden. Durch dasselbe Rohr wird die Apparatur vor Einfüllung der Reagenzien mit vorgetrockneter Luft gespült.

Die zweite Schlifföffnung des Kolbens wird durch einen Tropftrichter von 100 ml Inhalt zur Aufnahme der Lösung von GeCl_4 in absolutem Benzol verschlossen.

Die letzte Öffnung dient zugleich zur Aufnahme eines KPG-Rührers und einer Rückflußkühlung.

Der Ablass des Kolbens mündet über eine G_3 -Fritte und einen mit Hahn verschließbaren Vorratskolben von 1000 ml Inhalt in einem kleinen Zweihalskolben einer Destillationsapparatur. (siehe Abbildung Seite 7)



Apparatur zur Darstellung und Destillation
von $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

2.11 Darstellung des Orthogermaniumsäure-tetraäthylesters nach der Methode von Bradley und Kay

Die gesamte Apparatur wird längere Zeit mit vorgetrockneter Luft gespült. Anschließend werden in den Dreihalskolben 350-400 ml absolutes Benzol und 150 ml absolutes Äthanol eingefüllt. Die Luft wird in drei hintereinandergeschalteten, mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Waschflaschen von Luftfeuchtigkeit befreit. Anschließend wird getrocknetes NH_3 -Gas unter Rühren in das Benzol-Alkoholgemisch eingeleitet.

Die Trocknungsanlage für Ammoniak besteht aus einer Waschflasche mit gesättigter NaOH und Trockentürmen, die der Reihenfolge nach mit NaOH -Plätzchen, geglühtem Natronkalk, geschmolzenem KOH und mit Natriumdraht gefüllt sind.

Wenn Ammoniak durch das Trockenrohr des Rückflußkühlers austritt, wird der ammoniakalischen Benzol-Alkoholmischung das in Benzol gelöste GeCl_4 zugetropft, wobei der NH_3 -Strom gedrosselt wird. Das Ende der Umsetzung wird durch erneutes Austreten von Ammoniak aus dem Trockenrohr des Rückflußkühlers angezeigt. Das Einleiten wird beendet und das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt, um überschüssiges Ammoniak zu vertreiben. Durch längeres Kochen tritt eine Vergrößerung des Ammoniumchloridniederschlags ein. Nach Erkalten der Reaktionslösung wird der Ablasshahn des Kolbens geöffnet und die Esterlösung vom ausgefallenen Ammoniumchlorid durch Saugfiltration getrennt.

Je nach den Konzentrationsverhältnissen von Benzol zu Alkohol fällt ein grober bis feinkristalliner, schleimiger Niederschlag aus. Der letztere läßt sich auch dementsprechend schlecht filtrieren. Durch knapp fünf Minuten langes Zentrifugieren kann jedoch diese Schwierigkeit umgangen werden. Der NH_4Cl -Niederschlag sedimentiert schnell. Die klare Esterlösung wird in den Vorratskolben für die Destillation gegossen. Infolge der Luftfeuchtigkeit tritt bei dieser Operation eine geringfügige Hydrolyse des Esters ein. Sie macht sich aber auf die Ausbeute kaum bemerkbar.

In einer kleinen Schliffapparatur wird das Lösungsmittel unter Normaldruck abdestilliert. Der Ester selbst destilliert im Vakuum bei 18 mm Hg zwischen 86 und 89°C. In einzelnen Fällen muß zweimal im Vakuum destilliert werden, um eine

klare Flüssigkeit zu erhalten. Die Ausbeute beträgt bis zu 86% der Theorie. Der reine Germaniumsaure-tetraäthylester ist in einem gut verschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur jahrelang haltbar.

2.2 Darstellung von Germaniumtetrachlorid aus Rückständen

Bei der Hydrolyse des Germaniumsauretetraäthylesters mit organischen Basen sammelten sich im Laufe der Zeit germaniumhaltige Rückstände an. Nach einem in den „Inorganic Syntheses“ beschriebenen Verfahren (36) wurde das in den Salzen enthaltene Germanium durch Umsetzung mit etwa 23%-iger HCl als GeCl_4 abdestilliert und zurückgewonnen.

In einem Zweihalskolben von 500 ml Inhalt wurde die Lösung der Germanate in 23%-iger HCl unter Einleiten eines schwachen HCl-Gasstroms gerade bis zum Sieden erhitzt. Eine mit Raschig-Ringen gefüllte 50 cm lange Kolonne trennte das bei $83,1^\circ \text{C}$ siedende GeCl_4 von dem übrigen Dampfgemisch. Durch den hohen Dampfdruck des GeCl_4 wurde diese Trennung mit Hilfe des HCl-Trägergases begünstigt, so daß die Destillation rasch beendet war. Die GeCl_4 -Dämpfe wurden nach Passieren eines mit wasserfreiem CaCl_2 gefüllten Trockenturmes in einer Kühlfalle bei -78°C ausgefroren und wurden dadurch von dem bei -85°C erst kondensierenden HCl-Gas getrennt.

Während der Destillation des GeCl_4 blieb die Temperatur am Kolonnenende konstant bei ca. 83°C . Das Ende der Destillation wurde durch eine Temperaturänderung angezeigt. Zehn Minuten später wurde der HCl-Gasstrom abgestellt, um noch restliche GeCl_4 -Dämpfe aus dem Trockenturm in die Kühlfalle zu treiben.

Das nach diesem Verfahren aus den Germanat-Resten zurückgewonnene GeCl_4 wurde dann in absolutem Benzol gelöst und mit wasserfreier Soda von HCl-Gasresten gereinigt. Nach Abtrennen der Soda wurde die klare benzolische Lösung von GeCl_4 für die Esterdarstellung verwendet.

3.0 Die Hydrolyse des Germaniumsäure-tetraäthylesters

Für die Versuche wurden 0,15 - 0,5 M Esterlösungen in verschiedenen wasserfreien organischen Lösungsmitteln hergestellt. Ein Teil der jeweiligen Esterlösung wurde mit einer bestimmten Menge einer wasserfreien organischen Base und einem Lösungsmittel mit bekanntem Wassergehalt in Kolben von 100 bis 250 ml Inhalt hydrolysiert. Außerdem wurden Lösungen hergestellt, in denen zusammen Ester und Base in bestimmten molaren Verhältnissen gelöst vorlagen. Abgemessene Mengen dieser Ester-Base-Lösungen wurden durch Zutropfen eines wasserhaltigen Lösungsmittels hydrolysiert. Umgekehrt wurde auch durch Zutropfen der Ester-Base-Lösung zu einem Lösungsmittel mit bekanntem Wassergehalt hydrolysiert. Die Wassermenge wurde meistens so groß gewählt, daß der Ester fast völlig hydrolysiert wurde. Damit sollte die Bildung von Halbestersalzen, wie sie W. Plötz (37) bei der Verseifung von Tantal säure-ester beobachtet hatte, vermieden werden.

Die Mehrzahl der Versuche wurde bei Raumtemperatur vorgenommen. Sämtliche Hydrolysenprodukte fielen in flockiger oder schleimig-flockiger Form an. Auch Fällungen in der Siedehitze sowie bei tiefen Temperaturen ergaben weder kristalline, noch wesentlich veränderte Produkte. Die Schnelligkeit der Zugabe des wasserhaltigen Lösungsmittels und die Art des Lösungsmittels bestimmten die Form der anfallenden Hydrolysenprodukte. Sämtliche auf diese Art gewonnenen Salze waren röntgenamorph und ließen sich nur sehr schwer von anhaftender, überschüssiger Base befreien. Die noch lösungsmittelfeuchten Salze wurden in einem von Luftfeuchtigkeit befreiten Luftstrom getrocknet. Versucht man die Hydrolysenprodukte im Vakuum über Kieselgel oder konzentrierter Schwefelsäure von adsorbierter Base zu befreien, so erhält man immer baseärmere Produkte als bei der Reinigung durch oft wiederholtes waschen. Zur Charakterisierung der Salze wurden IR-Spektren in dem Bereich zwischen 600 bzw. 625 - 4000 cm^{-1} aufgenommen. Soweit es möglich war, wurden außerdem Salze der entsprechenden Basen aus wäßriger Lösung hergestellt und IR-spektroskopisch untersucht. Die Analysenergebnisse sämtlicher Hydrolysenprodukte wurden durch die starke Adsorption von überschüssiger Base verfälscht,

so das nur in den wenigsten Fällen eine sichere Aussage über das Verhältnis Base : Germanium möglich war.

3.1 Hydrolyse in Gegenwart von KOH

Die Hydrolyse in Gegenwart von KOH wurde schon in einer vorausgegangenen Arbeit (35) untersucht. Sie wurde dort in Alkohol durchgeführt, und es wurden Kalium-Germanate mit einem Verhältnis K : Ge um 1 : 2,33 gefunden. Daneben wurden auch höhere Werte für das Verhältnis K : Ge gefunden, weil diese Substanzen wahrscheinlich noch größere Basemengen adsorbiert hatten. Es war jetzt von Interesse, ob das IR-Spektrum eines aus nichtwässrigem Lösungsmittel hergestellten Kalium-Germanats dem IR-Spektrum des aus wässriger Lösung dargestellten Kaliumsalzes ähnlich ist.

Die Fällung des Kalium-Germanats erfolgte aus einer Lösung von Germaniumsäure-tetraäthylester und KOH in Benzin/Äthanol. Ester und Base lagen im Verhältnis 1 : 1 vor. Tropfenweise Zugabe von wasserhaltigem Alkohol bewirkte vollständige Hydrolyse und Ausfällung eines schleimig-flockigen Hydrolysenproduktes. Dieses wurde durch sechsmaliges Waschen mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Benzin gereinigt. Nach jedem Waschvorgang wurde das Salz abzentrifugiert. Hierzu ist noch zu bemerken, daß das Salz, je öfter es gewaschen wurde, um so schwerer zu sedimentieren war. Das Salz wurde lange Zeit in einem vorgetrockneten Luftstrom getrocknet und IR-spektroskopisch in einem Bereich von 600 - 4000 cm^{-1} vermessen. Die Analyse ergab folgende Werte:

66,3 % GeO_2 14,75 % K K : Ge = 1 : 1,68

3.11 Kalium-Germanat aus wässriger Lösung

Das Salz wurde in der Siedehitze aus einer alkalischen Lösung von GeO_2 in KOH in Gegenwart von HCl durch vorsichtiges Ansäuern mit HCl gefällt. Es wurde so lange HCl zugefügt, bis sich die Lösung anfang zu trüben. Beim Abkühlen fiel das Salz weitgehend in feiner Form aus. Nach Absaugen und Waschen wurde es im Exikator über Kieselgel getrocknet. Eine an dem Salz

durchgeführte Diffraktometeraufnahme bewies die Identität mit dem schon bekannten kalium-Heptagermanat $\text{K}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Für Vergleichszwecke wurde von dem Salz ein IR-Spektrum aufgenommen. Die Analyse ergab:

74,8 % GeO_2 16,7 % K 8,5 % Glühverlust

K : Ge = 1 : 2,01

3,2 Hydrolyse in Gegenwart von Guanidin

Die freie Guanidinbase wurde nach dem Verfahren von H. Ramsay (38) durch quantitative Umsetzung von Guanidiniumsulfat mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in wäßriger Lösung dargestellt. Das Filtrat wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers im Vakuum zu einer viskosen, etwas gefärbten, noch wasserhaltigen Flüssigkeit eingengt und mit absolutem Alkohol verdünnt.

Durch Zusatz von festem Magnesiumathylat zu so hergestellten alkoholischen Guanidinlösungen wurde versucht, den Wassergehalt weiter herabzusetzen, um eine möglichst wasserarme alkoholische Guanidinlösung zu erhalten. Nach etwa 14 Tagen wurde filtriert und das Filtrat für Hydrolyseversuche verwendet. Der Gehalt an freier Base wurde durch Titration mit eingestellter Säure gegen Mischindikator (Bromkresolgrün/Methylrot) ermittelt. Die „entwässerte“ alkoholische Guanidinlösung und die alkoholische oder benzolische Lösung von $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ wurden in bestimmten molaren Verhältnissen zusammengegeben und von ausgefallenen Hydrolyseprodukten durch Filtration gereinigt. Von dieser klaren Stammlösung wurden Proben durch Zugabe eines wasserhaltigen Lösungsmittels hydrolysiert. Die zu Beginn der Fällung auftretenden Niederschläge lösten sich nach kurzer Zeit wieder auf. Erst nach Zutropfen einer bestimmten Menge wasserhaltigen Alkohols verblieb eine dauerhafte Trübung, und bei weiterer Zugabe trat Fällung ein. wurde umgekehrt die Ester-Base-Lösung dem wasserhaltigen Alkohol zugegetropft, traten oft sofort unlösliche Hydrolyseprodukte auf.

Die ausgefallenen Guanidinium-Germanate wurden durch mehrmaliges waschen mit absolutem Alkohol und Zentrifugieren gereinigt und in einem getrockneten Luftstrom getrocknet.

Tab. 1 Analysenergebnisse von Hydrolysenprodukten, die durch Zutropfen wasserhaltigen Alkohols zu Ester-Guanidin-Lösungen gewonnen wurden.

Verhältnis der Reaktionspartner vor der Reaktion		Analyse der Hydrolysenprodukte			
Guan.:Ester	Lsm.	Trocknung	GeO ₂ %	Guan.%	Guan. : Ge
1 : 0,25	Alkohol	-	-	-	1 : 1,99
1 : 0,25	"	-	-	-	1 : 1,77
1 : 0,25	"	-	-	-	1 : 1,84
1 : 0,5	"	-	-	-	1 : 1,78
1 : 1,1	"	-	-	-	1 : 2,31
1 : 1,15	"	Luftstrom	70,2	17,3	1 : 2,33
1 : 1,8	"	Luftstrom	67,1	16,1	1 : 2,35
1 : 0,17	Äther Alkohol Benzol	-	-	-	1 : 2,33
1 : 0,17	Alkohol Benzol	12 Stdn. Vak.CaCl ₂	64,8	14,77	1 : 2,48
1 : 0,17	Alkohol Benzol	48 Stdn. Vak.CaCl ₂	65,4	15,9	1 : 2,33
		12 Stdn. Vak.P ₂ O ₅	74,7	17,1	1 : 2,46
1 : 0,5	Alkohol Benzol	100° C -	-	-	1 : 1,93
1 : 0,5	Alkohol Äther	Salz nur mit Äth. gewasch.	-	-	1 : 1,2

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, schwankte das Verhältnis Guanidin : Ge in diesen Produkten stark. Auffällig ist die Abhängigkeit der Werte von der Art des Lösungsmittels. Ein Verhältnis von 1 : 1,7 bis 1 : 2,0 (Guanidin : Ge) wiesen Guanidinium-Germanate auf, die aus alkoholischen Lösungen gefällt wurden, in denen das Verhältnis von Base zu Ester 2 : 1 bis 4 : 1 betrug. wurden dagegen die Fällungen in einem Lösungsmittelgemisch von Alkohol und Benzol ausgeführt, so wurden trotz eines erhöhten Baseüberschusses (6 Base : 1 Ester) Hydrolysenprodukte mit einem Verhältnis von Guanidin : Ge = 1 : 2,3 erhalten. Die Bildung von zwei verschiedenen Hydrolysenprodukten ist unwahrscheinlich, wie im

folgenden noch gezeigt wird. Hier ist anzunehmen, daß die Anwesenheit von Benzol während der Hydrolyse die Adsorption von Base verringert, was z. B. gut durch eine veränderte Oberflächenstruktur der ausfallenden Proquate möglich wäre. Aus alkoholischen Lösungen mit Ester-Base-Verhältnissen von 1 : 1 bis 2 : 1 wurden Germanate mit einem Verhältnis von Guanidin : Ge = 1 : 2,3 erhalten.

Ein stark von den übrigen Verhältnissen abweichender Wert von 1 : 1,2 wurde bei einem aus Alkohol/Ather gefallten Salz erhalten. Dieses Salz wurde wiederholt mit Ather gewaschen, war aber infolge der schlechten Löslichkeit von Guanidin in Ather nicht von der anhaftenden Base zu befreien.

Die Guanidin-Germanium-Verhältnisse von Hydrolysenprodukten, die durch Zutropfen der Ester-Guanidin-Lösung zu wasserhaltigem Alkohol erhalten wurden, sind in Tabelle 2 aufgeführt:

Tab. 2 Analysenergebnisse von Hydrolysenprodukten, die durch Zutropfen einer Ester-Guanidin-Lösung zu wasserhaltigem Alkohol gewonnen wurden. Lösungsmittel: Alkohol	
Guanidin : Ester	Guanidin : Ge
1 : 0,5	1 : 1,85
1 : 0,5	1 : 2,05
1 : 0,5	1 : 2,0
1 : 0,25	1 : 1,76
1 : 0,25	1 : 2,27
1 : 0,25	1 : 1,73
1 : 0,25	1 : 2,32
a) 1 : 2,33	1 : 2,33
a) = Guanidin-Ester- Lösung in absoluten Ather gegossen	

Ein Vergleich mit den Analysenergebnissen der Tabelle 1 zeigt, daß Werte erhalten wurden, die infolge der Adsorption von Base den gleichen Schwankungen unterliegen.

Daß trotz der schwankenden Werte selbst bei einem großen Baseüberschuß immer nur ein einziges Guanidinium-Germanat gebildet wird, geht aus Tabelle 3 hervor.

Tab. 3 Abhängigkeit des Guanidin-Germanium-Verhältnisses der Hydrolysenprodukte vom Verhältnis Guanidin : Ester der Ausgangslösung und von der Anzahl der Waschvorgänge Lösungsmittel: Alkohol/Benzol Alkohol > Benzol

Guanidin : Ester		1 : 0,13	1 : 0,27	1 : 0,55	1 : 1,10
Anzahl der Waschungen	Guanidin : Ge in den Hydrolysenprodukten				
1x	1 : 1,04	1 : 1,29	1 : 1,63	1 : 1,94	
2x	1 : 1,42	1 : 1,62	1 : 1,90	1 : 2,11	
3x	1 : 1,74	1 : 1,90	1 : 2,07	1 : 2,27	
4x	1 : 1,92	1 : 1,99	1 : 2,19	1 : 2,26	
5x	1 : 2,03	1 : 2,13	1 : 2,27	1 : 2,22	
6x	1 : 2,09	1 : 2,22	1 : 2,29	1 : 2,24	
7x	1 : 2,19	1 : 2,29	1 : 2,32	1 : 2,35	
8x	1 : 2,23	1 : 2,34	1 : 2,35	1 : 2,36	
9x	1 : 2,25	-	-	-	

Hier wurde an vier unter verschiedenen Ausgangsbedingungen dargestellten Fällungsprodukten untersucht, wie sich das Verhältnis Guanidin : Germanium mit der Zahl der Waschvorgänge ändert. Das Verhältnis von Base : Ester in den vier Ausgangslösungen betrug

7,5 Base : 1 Ester

3,5 Base : 1 Ester

1,8 Base : 1 Ester

und 0,9 Base : 1 Ester.

Wie zu erwarten war, adsorbierte dasjenige Hydrolysenprodukt am hartnäckigsten Base, das auch aus der Lösung mit dem größten Baseüberschuß ausgefällt wurde. Durch wiederholtes Auswaschen mit absolutem Alkohol näherte sich das Verhältnis Guanidin : Germanium der Hydrolysenprodukte dieser Versuchsreihe dem Grenzwert von 1 : 2,33 - 1 : 2,35. Dieser Wert wurde bei dem Guanidinium-Germanat, das aus der Lösung mit einem kleinen Esterüberschuß ausgefällt wurde (1 Base : 1,1 Ester), nach sechsmaligem Waschen erreicht.

Bemerkenswert war ferner, daß bei jedem Waschen die Sedimentationsgeschwindigkeit der Hydrolysenprodukte stark abnahm. Nach etwa neunmaliger Wiederholung lag schon eine kolloid-ähnliche Lösung der Fällungsprodukte in Alkohol vor, ein weiteres Auswaschen war darüber hinaus nicht mehr möglich.

Das bei sorgfältigem Auswaschen erreichte Verhältnis Guanidin : Germanium = $1 : 2,33 \pm 3 : 7$ entspricht der Zusammensetzung der Hepta-germanate, von denen bekannt ist, daß sie ausgeprägte Zeolith-eigenschaften besitzen und besonders zum Kationenaustausch befähigt sind. In die weiten Kanäle dieser Zeolithe kann jetzt überschüssige Base sowie Wasser eingelagert werden, was die schwankenden Analyseergebnisse und die damit zusammenhängende schwierige Reinigung der Produkte erklären würde.

Aus dem IR-Spektrum eines aus Alkohol/Äther gefällten Guanidinium-Germanats mit einem Verhältnis Guanidin : Germanium = $1 : 2,33$ ging hervor, daß das Salz zwar wasserhaltig war, aber keine organischen Lösungsmittelanteile mehr aufwies, da die entsprechenden Absorptionsbanden im Spektrum fehlen. Die Summe der Oxide von einigen Guanidinium-Germanaten lag, je nach der Art der Trocknung, zwischen 82 bis 94 %. Der Rest von 6 bis 18 % kann somit größtenteils dem Wasser zugeordnet werden. Man kann vermuten, daß die Vorgänge der Hydrolyse des Esters und der Einlagerung von Wasser in die Zeolithkanäle miteinander konkurrieren.

Versuche zur Bestimmung des $\text{Ge}/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnisses scheiterten daran, daß der genaue Wassergehalt von alkoholischen Guanidinlösungen noch nicht bestimmt werden kann (siehe G. Heller (39)). Aus der Tatsache, daß beim Zusammengeben von alkoholischer Germaniumsäure-tetraäthylester-Lösung und einer mit Magnesiumäthylat behandelten alkoholischen Guanidinlösung keine bzw. kaum Hydrolysenprodukte gefällt wurden, kann nicht geschlossen werden, daß die alkoholische Guanidinlösung völlig wasserfrei war, berücksichtigt man die eingangs gemachte Beobachtung, daß bei Zugabe eines wasserhaltigen Lösungsmittels zu einer solchen Ester-Base-Lösung sich die Fällung zu Beginn wieder auflöste, so kann man nicht ausschließen, daß die Lösung schon vorher wasserhaltig war. Zur Erklärung für das anfängliche Wiederauflösen kommen folgende Möglichkeiten in Frage:

- 1.) Das Hydrolysenprodukt ist in einem begrenzten Umfang in Alkohol löslich.
- 2.) Ester und Base reagieren primär bei Zugabe eines wasserhaltigen Lösungsmittels unter Bildung von in Alkohol löslichen Halbestersalzen, die erst bei Zusatz einer

Mindestmenge von Wasser hydrolysieren und ausfallen. Läßt man die Ester-Base-Lösung dagegen in ein wasserhaltiges Lösungsmittel eintropfen, so findet sofort totale Hydrolyse statt.

3.) Das Gleichgewicht

$\text{Ester} + \text{Base} + \text{Wasser} \rightleftharpoons \text{Salz} + \text{Alkohol}$
liegt nicht wie bei den anderen bisher untersuchten Metallalkoxid-Hydrolysereaktionen praktisch vollständig auf der Seite der Reaktionsprodukte.

Die erste Erklärung ist unwahrscheinlich, denn danach müßte sich, auch wenn man die Ester-Base-Lösung in wasserhaltigen Alkohol tropfen läßt, das lokal ausfallende Salz zuerst wieder auflösen, was aber nicht der Fall ist.

Die zweite Möglichkeit erklärt zwar das Wiederauflösen des primär gebildeten Niederschlages beim Zusatz eines wasserhaltigen Lösungsmittels zur Ester-Base-Lösung und die bleibende Fällung bei umgekehrter Reagenzzugabe. Doch spricht eine andere Beobachtung dagegen: beim Eingießen der Guanidin-Ester-Lösung in einen großen Überschuß absoluten Äthers wurde ein dicker flockiger Niederschlag erhalten, der nach gründlichem Waschen mit absolutem Alkohol ein Base-Germanium-Verhältnis von 1 : 2,33 aufwies. Nimmt man an, daß das in der alkoholischen Guanidinlösung noch vorhandene Wasser beim Zusammengeben mit der Esterlösung lösliche Halbestersalze bildet, und daß diese Salze in Äther unlöslich sind, so müßten die noch vorhandenen $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-Ge}$ -Gruppierungen im IR-Spektrum zu erkennen sein. Ein von dem Salz aufgenommenes IR-Spektrum ließ jedoch keinerlei Anzeichen dafür erkennen, so daß die Halbestersalz-Hypothese, zumindest für das Guanidiniumsalz, ausscheidet. Die gesamte Verhaltensweise der Ester-Guanidin-Lösung, nämlich

- a.) die Auflösung der ersten Hydrolysenprodukte beim Zutropfen von wasserhaltigem Lösungsmittel und Ausfällung durch Zusatz einer bestimmten Menge Wasser,
- b.) das sofortige Ausfällen von Guanidiniumsalz beim Eintropfen der Ester-Base-Lösung in wasserhaltiges Lösungsmittel und
- c.) das sofortige Ausfällen von Guanidiniumsalz beim Eingießen der Ester-Base-Lösung in überschüssigen, absoluten Äther kann nur durch 3.) erklärt werden.

Im Fall (a.) bewirkt der große Überschuss von Alkohol, da er als Lösungsmittel vorliegt, eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach der Seite der Reaktionspartner. Im Fall (b.) übt das überschüssige Wasser einen stärkeren Einfluss auf das Gleichgewicht aus, als der ebenfalls als Lösungsmittel vorliegende Alkohol.

Im letzten Fall ist die Menge des Alkohols gegenüber dem großen Ätherüberschuss klein, so dass ebenfalls eine Gleichgewichtsverschiebung nach rechts die Folge ist.

Das Gleichgewicht macht auch verständlich, weshalb die Guanidiniumsalze beim wiederholten Waschen mit absolutem Alkohol immer schwieriger zu zentrifugieren sind. Sie lösen sich unter Rückbildung der Ausgangsstoffe langsam auf.

3.3 Hydrolyse in Gegenwart von Alkylaminen

Die Analyse von Hydrolysenprodukten, die in Gegenwart von
prim.n-Butylamin

sek.n-Butylamin

und prim.n-Amylamin aus benzinischer

Lösung gefällt worden waren, ergab für das Verhältnis Alkylamin : Germanium hauptsächlich Werte innerhalb der Grenzen von 1 : 2,7 bis 1 : 3,0. Daneben wurden auch Fällungen mit einem kleineren Verhältnis für Alkylamin : Germanium erhalten, z.B. 1 : 3,08; 1 : 3,21; 1 : 3,23 bei den sek.n-Butylammonium-Verbindungen oder 1 : 3,17 bei einem prim.n-Butylammonium-Germanat.

Tab. 4 Analysenergebnisse von Hydrolysenprodukten, die durch Zugabe wasserhaltigen Alkohols zu einer Ester-Alkylamin-Lösung gewonnen wurden

Base: prim.n-Butylamin		Lösungsmittel: Benzin			
Base : Ester	Trocknung	GeO ₂ %	Base %	OC ₂ H ₅ %	Base : Ge
1 : 1,0	Luftstrom	70,0	17,9	-	1 : 2,73
1 : 1,0	" "	71,1	17,6	-	1 : 2,82
1 : 1,0	" "	74,5	16,5	4,45	1 : 3,17

Fortsetzung Tab. 4					
Base: sek.n-Butylamin		Lösungsmittel: Benzin			
Base : Ester	Trocknung	GeO ₂ %	Base %	OC ₂ H ₅ %	Base : Ge
1 : 0,09	Luftstrom	72,1	18,1	-	1 : 2,76
1 : 0,09	" "	72,1	20,1	-	1 : 2,51
	" "	72,75	19,03	-	1 : 2,68
	Vak.K-gel	74,4	17,35	-	1 : 3,0
1 : 0,1	Luftstrom	72,8	16,99	-	1 : 2,99
1 : 1,0	" "	73,5	16,67	-	1 : 3,08
1 : 2,0	" "	73,4	15,85	-	1 : 3,23
1 : 3,0	" "	73,4	16,0	-	1 : 3,21
Base: prim.n-Amylamin		Lösungsmittel: Benzin			
1 : 1,0	Luftstrom	68,5	20,85	-	1 : 2,63
1 : 1,0	" "	69,0	20,0	-	1 : 2,88
1 : 1,0	" "	69,7	19,25	5,5	1 : 3,0

Da die schwankenden Werte vermutlich wieder auf eine Adsorption von Alkylamin an den Hydrolysenprodukten zurückzuführen sind, wurde durch eine indirekte Bestimmung des Alkylamin-Germanium-Verhältnisses versucht, den Adsorptionseffekt auszuschalten.

Es wurde vorausgesetzt, daß das Hydrolysenprodukt sowohl Base - als auch Lösungsmittelmoleküle adsorbiert. Unter einer basenreichen Mutterlauge wird in diesem Falle das Produkt Base und Lösungsmittel etwa in dem Verhältnis adsorbiert enthalten, das der Basenkonzentration der Mutterlauge entspricht. Dann müßte bei einer quantitativen Fällung des Germaniums aus Benzin eine indirekte Bestimmung des Alkylamin-Germanium-Verhältnisses möglich sein. Untersuchungen ergaben, daß der Germaniumsäureester in Gegenwart von Alkylamin durch eine ausreichende Wassermenge quantitativ als Alkylammonium-Germanat ausgefällt wird. Ist die genaue Konzentration der Esterlösung sowie der Alkylaminlösung bekannt, so kann nach der quantitativen Fällung des Germaniums die Verarmung der Lösung an Alkylamin bestimmt und daraus der Alkylamingehalt des Salzes errechnet werden. Die Bestimmung wurde folgendermaßen ausgeführt:

25 ml einer genau 0,154 m $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ -Lösung in Benzin wurden zusammen mit 25 ml einer genau 0,153 m Alkylaminlösung in Benzin in einen 250 ml-Meßkolben gefüllt. Der Kolben wurde zu

2/3 mit absolutem Benzin gefüllt. Durch eine kleine Wassermenge, in Dioxan oder absolutem Alkohol gelöst, wurde das Germanium quantitativ aus der Lösung gefällt. Nach dem Auffüllen bis zur Eichmarke mit absolutem Benzin wurde gut umgeschüttelt. 100 ml der überstehenden, klaren Lösung wurden dann auf ihren Alkylamingehalt untersucht. Die Abnahme des Alkylamingehaltes entsprach dann der Menge, die für die Salzbildung verbraucht war.

Wenn bei den ausgefällten Produkten die Adsorption von Base die Ursache der unterschiedlichen Ergebnisse für das Verhältnis Alkylamin : Germanium ist, so muß bei einer Eliminierung der Adsorption eine Abnahme dieses Verhältnisses die Folge sein.

Die Anwendung der Methode der indirekten Bestimmung des Base-Säure-Verhältnisses auf die Verbindungen prim.n-Butylammonium-Germanat und prim.n-Amylammonium-Germanat führte zu Ergebnissen, die in Tabelle 5 aufgeführt sind:

Tab. 5 Indirekte Bestimmung des Verhältnisses Alkylamin : Germanium der Hydrolysenprodukte			
Base:	prim.n-Butylamin	Lösungsmittel:	Benzin
	Base : Ester		Base : Ge
	1 : 1,0		1 : 2,76
	1 : 1,0		1 : 2,78
	1 : 1,0		1 : 2,75
Base:	prim.n-Amylamin	Lösungsmittel:	Benzin
	1 : 1,0		1 : 2,74
	1 : 1,3		1 : 2,76

Wie man sieht, wurde für beide Verbindungen ein gleiches Verhältnis für Alkylamin : Germanium = 1 : 2,76 gefunden. Dieser Wert deckt sich mit den Ergebnissen der direkten Analyse einiger Salze. Offenbar werden also die Adsorptionseffekte der Hydrolysenprodukte tatsächlich ausgeschaltet, wenn man in dieser Weise das Verhältnis Base : Germanium indirekt ermittelt.

Nachteilig wirkt sich die starke Temperaturabhängigkeit des Volumens organischer Lösungsmittel aus, so daß man nur in temperaturstabilisierten Räumen bei 20° C reproduzierbare Werte erhält.

Bei einigen Alkylammonium-Germanaten liegt die direkt bestimmte Zusammensetzung allerdings nicht in der Nähe des indirekt ermittelten Verhältnisses von 1 Alkylamin : 2,76 Germanium (s. Tab. 4). Ein größeres Verhältnis als 1 : 2,76 kann dadurch erklärt werden, daß die Hydrolysenprodukte trotz sorgfältigem Auswaschen noch Base adsorbiert enthalten, eine zweite Erklärung wäre die Annahme einer Gleichgewichtsbeziehung zwischen verschiedenen Ionen. Auf diese Möglichkeit wird am Ende des Kapitels näher eingegangen. Zunächst soll eine Erklärung für das Verhältnis Alkylamin : Germanium $< 1 : 2,76$ gegeben werden, dazu müssen folgende Feststellungen berücksichtigt werden:

- 1.) Die IR-Spektren der aus Benzol gefällten Hydrolysenprodukte sind mit den Spektren der aus Wasser dargestellten Alkylammonium-Germanate fast identisch, was auf den gleichen Aufbau des Anions schließen läßt.
- 2.) Das Verhältnis von Alkylamin : Germanium der aus wässriger Lösung dargestellten Alkylammonium-Germanate ist durchschnittlich 1 : 3,3
- 3.) Die an einem aus Wasser dargestellten prim.n-Butylammonium-Germanat durchgeführte Molekulargewichtsbestimmung und die Analyse des Salzes deuten auf das Auftreten der Ionen $\text{H}_2\text{Ge}_{14}\text{O}_{31}^{4-}$, wie an anderer Stelle noch näher begründet wird.

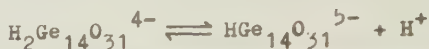
Aus der Gleichheit der IR-Spektren der aus Benzol sowie der aus der wässrigen Lösung dargestellten Alkylammonium-Germanate kann geschlossen werden, daß in beiden Fällen ein 14-fach kondensiertes Anion gebildet wird. Die aus Benzol dargestellten Alkylammonium-Germanate sind jedoch basereicher, was hier durch die Bildung des Ions $\text{HGe}_{14}\text{O}_{31}^{5-}$ erklärt werden kann. Demnach würde ein Teil der aus Benzol gefällten Alkylammonium-Germanate eine Zusammensetzung von 5 Alkylamin : 14 Germanium $\approx 1 : 2,8$ aufweisen.

Daß bei der indirekten Analyse ein etwas größerer Wert gefunden wurde (1 : 2,76), läßt sich mit einer geringen Löslichkeit der Hydrolysenprodukte in Benzol begründen, sie würde sich durch einen Mehrverbrauch an Säure bei der Titration der nach der Fällung übriggebliebenen Base äußern.

Einige Produkte mit einem Verhältnis Alkylamin : Germanium $< 1 : 2,76$ wurden mehrfach mit der gleichen Menge absoluten Benzins gewaschen. Durch Titration mit einer Säure wurde die

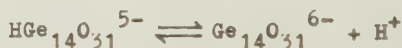
Abnahme der Basenkonzentration im Waschbenzin kontrolliert. Nach 8- bis 10-maligem Waschen wurde ein konstanter Säureverbrauch von etwa 1 - 2 ml n/100 HCl für 25 ml Waschlösung erreicht. Daraus geht hervor, daß die Hydrolysenprodukte tatsächlich zu einem kleinen Teil in Benzin löslich sind.

Es kann also angenommen werden, daß in Benzin folgendes Gleichgewicht vorliegt:



Je nach den Konzentrationsverhältnissen von Base : Ester in der Ausgangslösung werden somit Hydrolysenprodukte mit einem Verhältnis Alkylamin : Germanium zwischen 1 : 2,8 bis 1 : 3,5 gebildet. Tabelle 4 bestätigt die Annahme, daß vorzugsweise bei Esterüberschuß basereichere Produkte gebildet werden. Mit einem Verlust an Base bei basereicheren Alkylammonium-Germanaten durch zu langes Trocknen muß gerechnet werden. Die zunächst etwas erstaunlichen Schwankungen des Verhältnisses Alkylamin : Germanium in den bei der direkten Analyse erhaltenen Fällungsprodukten finden unter diesem Gesichtspunkt ihre Erklärung.

Wie schon erwähnt wurde, kann die Zusammensetzung von Hydrolysenprodukten Alkylamin : Germanium > 1 : 2,76 einmal durch Adsorption von Base, zum anderen aber durch ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Ionen gedeutet werden. Es ist nämlich durchaus denkbar, daß das Ion $\text{HGe}_{14}\text{O}_{31}^{5-}$ bei einem reichlichen Angebot an Base noch ein Proton abgibt unter Bildung von $\text{Ge}_{14}\text{O}_{31}^{6-}$:



Das könnte bedeuten, daß alle Alkylammonium-Verbindungen, die ein Verhältnis von Alkylamin : Germanium zwischen 1 : 2,33 und 1 : 2,8 besitzen, als Mischsalze der oben angeführten Ionen anzusehen sind. Ob primär Mischsalze gebildet wurden, weil der Basenüberschuß zur Bildung des basereichsten Produktes nicht ausreichte, oder ob diese Mischsalze sekundär durch Verlust von Base beim Waschen und Trocknen entstanden, konnte nicht festgestellt werden.

Die Summe von GeO_2 und Alkylammonium-Oxid liegt bei allen drei Alkylammonium-Germanaten zwischen 90 und 94 %. Da im IR-Spektrum dieser Germanate OH-Valenz- und Deformations-schwingungen zu erkennen sind, die Salze aber andererseits

einen Äthoxyl-Rest von nur ca. 4 - 5 % aufweisen, so ist daraus zu schließen, daß sich der Rest von 6 - 10 % aus Wasser und unverseiften OC_2H_5 -Gruppen zusammensetzt.

3.31 Alkylammonium-Germanate aus wäßriger Lösung

Von allen drei Aminen (prim.n-Butylamin, sek.n-Butylamin, prim.n-Amylamin) wurden die entsprechenden Germanate aus w ä ß r i g e r Lösung hergestellt. GeO_2 löst sich gut in den wäßrigen Lösungen dieser Amine auf. Die Lösungen wurden im Rotationsverdampfer so weit eingeeengt, bis sie leichte Viskosität zeigten. Durch Zugabe von Alkohol wurden die Germanate meistens ausgefällt. Trat keine Fällung ein, so gelang die Ausflockung dieser Alkylammonium-Germanate durch Ätherzusatz. Die flockigen Niederschläge wurden noch ein- bis zweimal umgefällt, um sie von adsorbierter Base zu befreien, mit Äther gewaschen und im trocknen Luftstrom getrocknet. Die Analyse dieser Verbindungen führte zu folgenden Verhältnissen von Alkylamin : Germanium (Tabelle 6):

Tab. 6 Analyse der aus wäßriger Lösung dargestellten Alkylammonium-Germanate				
Base: prim.n-Butylamin				
Ansatz	GeO_2 %	Amin %	Base : Ge	Art der Trocknung
1	74,7	15,95	1 : 3,27	Luftstrom
	76,1	15,9	1 : 3,35	Vakuum/ H_2SO_4
2	72,6	17,95	1 : 2,81	Vak./ H_2SO_4 /37° C/ca.55 h
	77,25	15,77	1 : 3,43	Vak./ H_2SO_4 /65° C/ca.36 h
3	78,75	15,15	1 : 3,64	Vak./ H_2SO_4 /65° C/ca.120 h
Base: sek.n-Butylamin				
	75,0	15,55	1 : 3,36	Luftstrom
	73,9	15,55	1 : 3,33	" "
Base: prim.n-Amylamin				
	69,25	21,5	1 : 2,68	Luftstrom
	99,95	-	-	Zersetzung durch Kochen der wäßrigen Lösung

Es fällt auf, daß die aus wäßriger Lösung erhaltenen und im trocknen Luftstrom getrockneten Salze mit Ausnahme des Amyl-ammonium-Germanats ein Verhältnis Alkylamin : Germanium von ca. 1 : 3,3 aufweisen, damit baseärmer sind als die Produkte der Esterhydrolyse, und daß die im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur aufbewahrten Verbindungen noch baseärmer sind.

Aufschlußreich ist das Ergebnis der Ionengewichtsbestimmung nach der Gleichgewichtsmethode mit Hilfe der Ultrazentrifuge ^x). Für das prim.n-Butylammonium-Germanat der Zusammensetzung 1 Butylamin : 3,64 Germanium wurde für das Anion ein Gewicht von 1496 gefunden. Unter Berücksichtigung der Analyseergebnisse ist eine gute Übereinstimmung mit dem Molekulargewicht 1514 des Anions $\text{H}_2\text{Ge}_{14}\text{O}_{31}^{4-}$ festzustellen. Alkylammonium-Germanate dieser Zusammensetzung besitzen ein Verhältnis Alkylamin : Germanium = 1 : 3,5. Der gefundene Wert von 1 : 3,64 zeigt eine leichte Abweichung von dem theoretischen Wert, und es ist wahrscheinlich, daß sich die Substanz durch einen zu langen Aufenthalt im Vakuum bei 65° C über konzentrierter Schwefelsäure geringfügig unter Abgabe von Base zersetzt hatte.

Bei den basereicheren, aus wäßriger Lösung dargestellten Alkylammonium-Germanaten können zwei Gründe für das größere Alkylamin-Germanium-Verhältnis angeführt werden. Entweder haben die Salze der Zusammensetzung 4 Base : 14 Germanium noch Base adsorbiert, oder es liegt ein Salzgemisch mit den Anionen $\text{HGe}_{14}\text{O}_{31}^{5-}$ und $\text{H}_2\text{Ge}_{14}\text{O}_{31}^{4-}$ vor. Der letzte Fall würde ein Gleichgewicht zwischen beiden Ionen voraussetzen, wie schon bei der Hydrolyse des Germaniumsäureesters in Gegenwart von Alkylaminen in Benzin vermutet wurde:



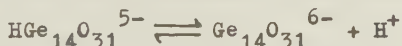
Das prim.n-Amylammonium-Germanat der Zusammensetzung 1 Base : 2,68 Germanium weicht in seiner Darstellungsweise von jener der übrigen, aus wäßriger Lösung hergestellten Alkylammonium-Verbindungen, ab. Dieses Salz wurde folgendermaßen hergestellt:

Reinem überschüssigen Amylamin wurde pulveriges GeO_2 zugefügt. Eine Reaktion trat erst dann ein, als tropfenweise Wasser zugegeben wurde. Unter Erwärmen löste sich das GeO_2

^x) Modell E der Firma Beckman

völlig auf. Die Wassermenge wurde dabei so bemessen, daß sie gerade zur Auflösung des GeO_2 ausreichte. Aus der klaren Lösung wurde innerhalb weniger Stunden ein weißes Pulver ausgeschieden, welches abgesaugt mit wenig Wasser und viel Alkohol und Aceton gewaschen wurde. Dieses Pulver hatte unter dem Mikroskop ein kristallähnliches Aussehen und zeigte Auslöschungen im polarisierten Licht. Eine Pulveraufnahme ergab jedoch nur schwache, diffuse Linien, ein Zeichen dafür, daß die Ordnung nur einen vorkristallinen Zustand erreicht hatte. Das IR-Spektrum von dieser Verbindung ist mit den Spektren der übrigen Alkylammonium-Verbindungen identisch.

Gerade bei diesem Salz, das aus fast reinem Amylamin abgeschieden wurde, kann der Wert des Verhältnisses Amylamin : Germanium durch Adsorption von Base verfälscht sein. Ein Salz der Zusammensetzung von 5 Alkylamin : 14 Germanium müßte ein Verhältnis von 1 : 2,8 aufweisen, gefunden wurde jedoch 1 : 2,68. Andererseits kann auch hier mit der Ausbildung eines zweiten Gleichgewichtes zwischen den Ionen



gerechnet werden. Existiert ein derartiges Gleichgewicht, so bedeutet das, daß das Amylammonium-Germanat als ein Mischsalz dieser Ionen aufzufassen ist. Es ist möglich, daß das primär abgeschiedene Salz der Zusammensetzung 6 Amylamin : 14 Germanium durch Waschen mit wenig Wasser partiell unter Abgabe von Base hydrolysiert wurde.

3.4 Hydrolyse in Gegenwart von Piperidin

Die Fällung von Piperidinium-Germanaten durch Hydrolyse von $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ in Gegenwart von Piperidin und Wasser wurde fast ausschließlich in benzinnischen Lösungen durchgeführt. Aus Chloroform fielen erst nach Zusatz einer größeren, in Alkohol/ CHCl_3 gelösten Wassermenge Hydrolysenprodukte, während aus Lösungen in Benzin bei geringstem Wasserzusatz Ausflockung erfolgte. Nach Waschen und Trocknen der Salze im getrockneten Luftstrom ergab die Analyse Verhältnisse für Piperidin : Germanium, die in den Grenzen von 1 : 2,7 bis 1 : 3,2 schwankten:

Tab. 7 Analysenergebnisse von Hydrolysenprodukten, die durch Zugabe eines wasserhaltigen Lösungsmittels zu Ester-Piperidinlösungen gewonnen wurden

Lösungsmittel: Benzin				
Pip.: Ester	GeO ₂ %	Piperidin %	Pip.: Ge	Trocknung
1 : 1,0	70,6	18,26	1 : 3,14	Vakuum, Kieselgel
1 : 1,0	66,9	19,94	1 : 2,73	Luftstrom
1 : 1,0	66,75	18,17	1 : 2,99	" "
1 : 1,0	68,0	19,9	1 : 2,78	" "
1 : 1,0	70,22	20,25	1 : 2,83	Vakuum, Kieselgel
	72,45	18,06	1 : 3,26	mit C ₂ H ₅ OH am Rückfluß gekocht. Luftstrom
1 : 1,0	67,3	18,95	1 : 2,87	Fällung in Siedehitze, Luftstrom
1 : 0,02	72,6	18,95	1 : 3,11	Luftstrom
1 : 0,1	71,3	19,7	1 : 2,94	" "
1 : 1,0	69,8	19,15	1 : 2,97	" "
1 : 2,0	70,9	18,95	1 : 3,04	" "
1 : 0,06	69,0	17,55	1 : 3,21	" "

Aus diesen Werten lassen sich noch keine Angaben über den Kondensationsgrad dieser Verbindungen machen. Die Summe von GeO₂ und Piperidinium-Oxid schwankt bei den Salzen zwischen 88 und 93 %. Der Rest von 7 - 12 % besteht sicherlich teilweise aus Wasser, denn die IR-Spektren der Piperidinium-Salze aus Benzin zeigen eine kräftige OH-Deformationsbande sowie Schwingungen im OH-Valenzbereich. Da im Bereich der CH-Valenz- und Deformationsschwingungen die vom Piperidinium-kation herrührenden CH-Schwingungen auftreten, konnte nicht festgestellt werden, ob an dem Rest von 7 - 12 % noch Lösungsmittelanteile beteiligt sind. Eine genaue Untersuchung der IR-Spektren von aus Benzin gefällten Piperidinium-Germanaten ließ aber einen Verdacht auf das Vorhandensein unverseifter Estergruppen aufkommen. Aus diesem Grunde wurde an einem aus benzinischer Lösung erhaltenen Piperidinium-Germanat eine Äthoxyl-Bestimmung nach Zeisel durchgeführt. Sie ergab für das Salz tatsächlich einen Gehalt von 4,7 % OC₂H₅:

Pip.: Ester	Lösungsmittel	GeO ₂ %	Piperidin %	OC ₂ H ₅ %	Pip.: Ge
1 : 1,0	Benzin	69,35	17,2	4,7	1 : 3,3
Salz 4 Tage über konz. H ₂ SO ₄ und Paraffinschnitzeln im Vakuum getrocknet					

Bei Piperidinium-Germanaten, die bis zu 12 mal mit absolutem Benzin gewaschen wurden, näherte sich die Zusammensetzung einem Wert von 1 Piperidin : 3 Germanium. Die Bildung größerer Piperidin- Germanium-Verhältnisse könnte der Adsorption von Base an Produkten der Zusammensetzung 1 Piperidin : 3 Germanium zugeschrieben werden. Zu dem gleichen Wert von 1 : 3 gelangt man durch die bei den Alkylammonium-Germanaten schon beschriebene Methode der indirekten Analyse:

Tab. 8 Indirekte Bestimmung des Piperidin-Germanium-Verhältnisses der Hydrolysenprodukte	
Piperidin : Ester	Piperidin : Germanium
1 : 1	1 : 2,9
1 : 1	1 : 3,05
1 : 1	1 : 3,01
1 : 1	1 : 3,01

Demnach wird wahrscheinlich bei der Hydrolyse des Germanium-säureesters in Gegenwart von Piperidin nur ein einziges Salz der Zusammensetzung 1 Piperidin : 3 Germanium gebildet.

Auf eine ganz ähnliche Art, wie bei der indirekten Bestimmung des Piperidin-Germanium-Verhältnisses, wurde versucht, die Menge des ausgefällten Piperidinium-Germanats durch Zugabe einer bekannten Wassermenge zu bestimmen. Es wurde mit einer nicht für eine vollständige Hydrolyse ausreichenden Wassermenge hydrolysiert und nach der Fällung die Abnahme der Esterkonzentration in der Lösung bestimmt. Der Verlust an Ester entsprach der Menge an Germanium im ausgefällten Hydrolysenprodukt. Wurden die ausgefällten Germanium-Mengen in ein Verhältnis zu den verwendeten Wassermengen gebracht, so ergaben sich Werte, die in Tabelle 9 aufgeführt sind:

Tab. 9 Abhängigkeit der Menge ausgefallten Piperidinium-Salzes von der zur Hydrolyse verwendeten Wassermenge

Lösungsmittel: Benzin				
Piperidin : Ester	Ester : H ₂ O	H ₂ O(mg)	GeO ₂ (mg)	Ge : H ₂ O
1 : 1,25	1 : 1,31	91,76	280,0	1 : 1,9
1 : 1,25	1 : 1,01	69,25	216,9	1 : 1,85
1 : 1,25	1 : 0,72	50,19	163,0	1 : 1,79

Man erkennt sofort, daß unterschiedliche Wassermengen auch unterschiedliche Werte für das Ge-H₂O-Verhältnis liefern, was bei der Bildung eines einheitlichen Produktes nicht der Fall sein dürfte. Die Äthoxyl-Gruppen des Esters werden also mehr oder weniger vollständig verseift, ohne daß dies einen wesentlichen Einfluß auf das Piperidin-Germanium-Verhältnis hat.

3.41 Piperidinium-Germanate aus wäßriger Lösung

In der Literatur sind bisher keine Angaben über Germanate mit organischen Kationen zu finden. Es war deshalb von Interesse festzustellen, ob Piperidinium-Germanate auch aus wäßriger Lösung darstellbar sind.

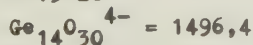
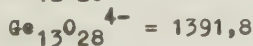
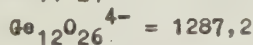
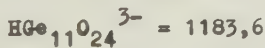
Zu einer siedenden Lösung von GeO₂ in Wasser wurde Piperidin hinzugefügt. Die vorher milchige Lösung, mit GeO₂ als Bodenkörper, wurde augenblicklich klar, und GeO₂ löste sich völlig auf. Die Lösung wurde im Rotationsverdampfer eingeengt und mit Alkohol stark verdünnt. Erst durch Zusatz von viel Äther fiel ein weißes, flockiges Produkt aus, welches nach Waschen mit Äther in wenig Wasser wieder gelöst wurde. Durch Verdunsten des Wassers wurde versucht, das Salz zur Kristallisation zu bringen. Es war aber nur ein glasiges, durchsichtiges und splittriges Produkt zu erhalten.

Die Salze, die durch wiederholtes Lösen in Wasser und Ausfällen in wenig Alkohol und viel Äther gereinigt worden waren, zeigten ein Piperidin-Germanium-Verhältnis von 1 : 3,1 bis 1 : 3,2. Wurden die Salze im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt, so hatte das nur eine geringfügige Veränderung des Piperidin-Germanium-Verhältnisses zur Folge.

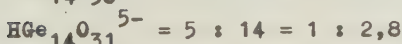
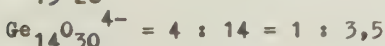
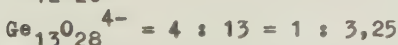
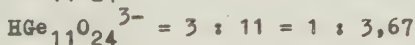
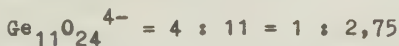
Tab. 10 Analyse von Piperidinium-Germanaten aus wäßriger Lösung

Ansatz	GeO ₂ %	Piper. %	Piper.: Ge	Trocknung
1	71,75	18,56	1 : 3,15	Vakuum/Kieselgel/4 Tage
2	67,8	17,8	1 : 3,11	Luftstrom
3	72,75	18,63	1 : 3,18	" "
	74,1	18,75	1 : 3,22	Vakuum/H ₂ SO ₄ /10 Tage
4	71,8	18,85	1 : 3,11	Luftstrom
	72,9	18,93	1 : 3,13	Vakuum/Kieselgel/12 h 37°C

Das IR-Spektrum eines aus Wasser dargestellten Piperidinium-Germanats zeigte fast völlige Analogie zu den IR-Spektren der aus Benzin gefällten Piperidinium-Germanate, so daß auf eine gleiche Anionenstruktur geschlossen werden kann, obwohl die Piperidin-Germanium-Verhältnisse beider Salztypen nicht ganz übereinstimmen. Durch Ionengewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge wurde versucht, Aufschluß über den Kondensationsgrad des Piperidinium-Germanatanions zu erhalten. Gefunden wurde ein Ionengewicht von 1400. Es kommen demnach Kondensationsgrade von 11 - 14 in Betracht:



Diese Polyanionen könnten Salze mit folgendem Verhältnis Piperidin : Germanium bilden:



Die Entscheidung, ob das Salz als (Piperidin·H)₄Ge₁₂O₂₆ oder als (Piperidin·H)₄Ge₁₃O₂₈ zu formulieren ist, ist schwer zu fällen. Das bei den durch Hydrolyse dargestellten Verbindungen gefundene Verhältnis von 1 : 3 spricht für das dodekamere

Anion. Es bleibt aber zu bedenken, daß die aus wäßriger Lösung dargestellten Salze ein Piperidin-Germanium-Verhältnis haben, das mehr der Formel $(\text{Piperidin} \cdot \text{H})_4 \text{Ge}_{13} \text{O}_{28}$ entspricht.

3.5 Hydrolyse in Gegenwart von Ammoniak bzw. Tri-n-Butylamin

Eine Fällung von Hydrolysenprodukten aus alkoholischen Germaniumsäureester-Lösungen in Gegenwart von Ammoniak war nur bei Zugabe eines Wasserüberschusses möglich. Nach 3 - 7 Tagen hatte sich aus der getrübbten Lösung ein gallertartiges Produkt am Gefäßboden abgesetzt. Die Menge reichte aber nach dem Trocknen der Substanz im Vakuum über P_2O_5 nicht für eine Analyse aus, so daß lediglich ein IR-Spektrum aufgenommen werden konnte. Eine verstärkte Fällung wurde durch Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Äther erreicht. In Lösungen von Äther, Dioxan, Chloroform und Ligroin wurden sofort nach Hinzufügen eines wasserhaltigen Lösungsmittels aus der Ester-Ammoniak-Lösung Hydrolysenprodukte ausgefällt.

Auch bei einer sehr langsamen Fällung von Ammonium-Germanaten aus ammoniakalischen Germaniumsäureester-Lösungen durch Luftfeuchtigkeit, entstanden nur röntgenamorphe Substanzen, ebenfalls bei einem anderen Versuch, bei dem ein Kolben, der die Esterlösung enthielt, mit einem zweiten Kolben verbunden wurde, welcher mit einer konzentrierten wäßrigen Ammoniaklösung gefüllt war. Die gefällten Ammonium-Germanate wurden mit wasserfreiem Lösungsmittel gewaschen und im getrockneten Luftstrom getrocknet. Die Analyse der Hydrolysenprodukte führte zu folgenden, in Tabelle 11 aufgeführten, Ergebnissen:

Tab. 11 Analysenergebnisse von Hydrolysenprodukten, die durch Zutropfen eines wasserhaltigen Lösungsmittels zu Ester-Ammoniak-Lösungen gewonnen wurden

Ansatz	NH ₃ : Ester	Lösungsmittel	Trocknung	GeO ₂ %	NH ₃ %	NH ₃ : Ge
1	1 : 0,1	Äther/CHCl ₃	Luftstrom	82,2	5,8	1 : 2,33
2	1 : 0,08	CHCl ₃	" "	79,7	5,53	1 : 2,35
			ca. 10 Tge. Vak.K-gel	86,8	3,91	1 : 3,6
3	1 : 0,09	CHCl ₃	Luftstrom	77,0	5,53	1 : 2,29
4	1 : 0,09	CHCl ₃	" "	81,75	5,6	1 : 2,38
			4 Tge. Vak. Kieselgel	87,25	4,13	1 : 3,44
5	1 : 0,16	CHCl ₃	K-gel Vak.	88,2	3,75	1 : 3,82
6	-	Benzin	Luftstrom	80,35	5,4	1 : 2,42
7	-	Dioxan	" "	86,5	3,0	1 : 4,68

6 = NH₃-Zugabe als feuchtes Gas

7 = Einleiten von NH₃ und Zutropfen von Dioxan-H₂O in der Siedehitze

Gut ausgewaschene und kurzzeitig getrocknete Hydrolysenprodukte zeigten ein Verhältnis von NH₃ : Ge $\approx$ 1 : 2,3 entsprechend dem schon bekannten Verhältnis von 3 : 7 der Heptagermanate. Daß bei der Hydrolyse von Germaniumsäureester in Gegenwart von Ammoniak Heptagermanate gebildet werden, ist demnach mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen. Bei der Analyse von Ammonium-Germanaten, die dem Vakuum über Schwefelsäure ausgesetzt waren, wurden dagegen Werte um 1 : 3,5 $\hat{=}$ 2 : 7 gefunden. Daraus geht hervor, daß 1 Mol Ammoniak im Vakuum abgegeben wird.

Bei keinem der durch Esterhydrolyse hergestellten, luftgetrockneten Ammonium-Germanate betrug die Summe der Oxide 100 %, auch nicht bei denjenigen, die dem Vakuum ausgesetzt waren. Da im IR-Spektrum keine Banden gefunden wurden, die von organischen Lösungsmitteln stammen könnten, kann es sich bei diesem Rest nur um Wasser handeln, was auch deutlich im Spektrum zu erkennen ist.

Ein aus Chloroform gefälltes Ammonium-Germanat war z.B. folgendermaßen zusammengesetzt (siehe Tab. 11):

81,75 % GeO ₂	8,56 % (NH ₄) ₂ O (= 5,6 % NH ₃)	9,69 % Rest
--------------------------	---	-------------

Das Verhältnis von NH_3 : Ge dieses Salzes beträgt 1 : 2,38 und entspricht damit praktisch der stöchiometrischen Zusammensetzung des Ammonium-Heptagermanats. Die restlichen 9,69 % lassen sich ziemlich genau 4,5 Molen Wasser zuordnen, so daß sich die Zusammensetzung $3 (\text{NH}_4)_2\text{O} : 14 \text{GeO}_2 : 9 \text{H}_2\text{O}$ ergibt. Die theoretischen Werte für diese Verbindung betragen

82,2 % GeO_2	8,76 % $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ (= 5,72 % NH_3)	9,04 % H_2O .
-----------------------	--	-------------------------------

Die Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den oben gefundenen.

Ein aus wäßriger Lösung hergestelltes kristallines Ammonium-Germanat hatte die Zusammensetzung

83,3 % GeO_2	9,41 % $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ (= 6,15 % NH_3) und 7,3% Rest.
-----------------------	---

Auch diese Verbindung entspricht der Zusammensetzung von $3 (\text{NH}_4)_2\text{O} : 14 \text{GeO}_2 : 9 \text{H}_2\text{O}$. Aus dem Röntgendiagramm (Zählrohraufnahme) ist eindeutig eine Isotypie mit der Verbindung $\text{K}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zu erkennen, so daß dieses Ammoniumsalz als $(\text{NH}_4)_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ zu formulieren ist.

Die IR-Spektren des aus wäßriger Lösung sowie des aus nicht-wäßrigem Medium gefällten Salzes besaßen gleiches Aussehen, aber die Wellenzahlen der NH- und OH-Deformationsbanden waren bei der aus Wasser hergestellten Verbindung etwas größer. Im Vakuum zeigten beide Verbindungen ein unterschiedliches Verhalten. Während das Ammonium-Germanat aus Wasser unverändert blieb, gab das Hydrolysenprodukt aus Chloroform 1 Mol NH_3 und 2 Mole H_2O ab, und es bildete sich ein Salz der Zusammensetzung

87,25 % GeO_2	6,32 % $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ (= 4,13 % NH_3) und 6,43% Rest.
------------------------	--

Diese Werte entsprechen der Formel $2 (\text{NH}_4)_2\text{O} : 14 \text{GeO}_2 : 6 \text{H}_2\text{O}$. Die theoretische Zusammensetzung dieser Verbindung wäre

87,4 % GeO_2	6,2 % $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ (= 4,05 % NH_3) und 6,4 % H_2O .
-----------------------	--

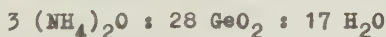
Dieses interessante, unterschiedliche Verhalten der beiden Ammonium-Heptagermanate im Vakuum ist wohl nur auf Grund einer unterschiedlichen Wasserbindung zu erklären: Wasser kann in Gestalt von OH-Gruppen, als Kristallwasser, zeolithisch gebundenes Wasser und in Gestalt von OH_3^+ vorliegen. Eine eindeutige Aussage über die Verschiedenheit der Bindung konnte aber allein aus dem IR-Spektrum nicht getroffen werden.

Beim Trocknen der durch Hydrolyse hergestellten Ammonium-Germanate im Vakuum über P_2O_5 bei $100^{\circ}C$ trat eine Zersetzung der Produkte ein, die sehr deutlich im IR-Spektrum durch das Auftreten der typischen Banden des GeO_2 und durch eine Abnahme der NH - und OH -Deformationsbande zu erkennen war. Die IR-Spektren der aus wasserfreiem Medium hergestellten Ammonium-Germanate waren bis auf eine Ausnahme fast identisch, so daß man auf die Gleichheit dieser Verbindungen schließen kann. Ein davon abweichendes Spektrum wurde von einem Ammonium-Germanat erhalten, das folgendermaßen hergestellt worden war:

In eine siedende Lösung von $Ge(OC_2H_5)_4$ in Dioxan wurde Ammoniak unter gleichzeitigem Zutropfen einer wasserhaltigen Dioxanlösung eingeleitet. Das daraus ausfallende Germanat hatte nach dem Waschen und Trocknen ein Verhältnis von $NH_3 : Ge = 1 : 4,68$, was fast genau einem Verhältnis von $3 NH_3 : 14$ Germanium entspricht. Es wurden in dieser Verbindung

86,5 % GeO_2	4,59 % $(NH_4)_2O$ (= 3,0 % NH_3) und 8,91 % Rest
----------------	--

gefunden. Das IR-Spektrum zeigte wiederum keine Lösungsmittelbanden, sondern Deformations- und Valenzbanden des Wassers. Der Rest von 8,91 % kann demzufolge nur Wasser sein. Aus den Molprozenten ergibt sich die Formel:



Theoretisch würde die Verbindung

86,5 % GeO_2	4,6 % $(NH_4)_2O$ (= 3,01 % NH_3) und 9,03 % H_2O
----------------	--

enthalten. Die gute Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den theoretischen läßt für die angegebene Verhältnisformel keine Zweifel mehr aufkommen. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß in Germanatlösungen Gleichgewichte zwischen Hepta- und Tetradeka-Germanationen vorliegen. Eigenartig ist es, daß das IR-Spektrum des (3 : 14)-Salzes im Bereich der $Ge-O$ -Banden nicht mit dem Spektrum der (4 : 14)- bzw. (5 : 14)-Germanate der Alkylammoniumbasen übereinstimmt.

Ein ganz ähnliches Spektrum wie das Ammonium-Tetradekagermanat liefern die Tri-n-Butylammonium-Germanate, weshalb sie auch hier erwähnt werden. Es ist möglich, daß die Anionen beider Verbindungen den gleichen Kondensationsgrad besitzen, trotz der völlig verschiedenen Base-Germanium-Verhältnisse. Die

stark schwankenden Werte für das Base-Germanium-Verhältnis der Tri-n-Butylammonium-Germanate (1 : 7 - 1 : 11) lassen keine näheren Aussagen zu. Der Grund hierfür liegt an dem geringen Stickstoffgehalt (ca. 7,5 %) des Tri-n-Butylamins ($M = 185$). Kleine Mengen adsorbierter Base verursachen daher einen großen Fehler. Der GeO_2 -Anteil der Hydrolysenprodukte blieb relativ konstant:

GeO_2 %	Amin %	Amin : Ge
74,6	14,05	1 : 9,42
73,9	17,3	1 : 7,58
74,1	16,55	1 : 7,92
76,35	12,75	1 : 10,57 (4 Tage Vak.)

Aus wäßriger Lösung wurden keine Salze erhalten, da sich das Amin kaum in Wasser löst.

3.6 Hydrolyse in Gegenwart von Pyridin

Die Esterhydrolyse in Gegenwart von Pyridin wurde in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht, um festzustellen, ob das Lösungsmittel den Hydrolysenvorgang und die Art und Zusammensetzung der Hydrolysenprodukte beeinflusst. Andererseits wurde durch Variation des Lösungsmittels versucht, kristalline Hydrolysenprodukte zu erhalten. Es wurden Fällungen in Alkohol, Chloroform, Äther, Dioxan und Ligroin durchgeführt.

Die Hydrolysenprodukte wurden, wie bei den anderen Salzen, entweder durch Hydrolyse einer Pyridin-Ester-Lösung durch Zusatz eines wasserhaltigen Lösungsmittels, oder durch Zusatz von absolutem Pyridin und einem wasserhaltigen Lösungsmittel zu einer Germaniumsäureester-Lösung hergestellt.

Bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel konnte eine Fällung von Hydrolysenprodukten erst mit einem Überschuß an Wasser erreicht werden. In Chloroform trat die Fällung nur sehr zögernd ein. Die anfangs gebildeten Flocken beim Zutropfen des wasserhaltigen Lösungsmittels lösten sich beim Schütteln wieder auf. War eine bestimmte Menge der wasserhaltigen Lösung zugesetzt worden, dann trübte sich das Reaktionsgemisch. Später erfolgte die Ausflockung von Hydrolysenprodukten. Dagegen wurde in Äther, Dioxan und Benzin sofort nach Wasserzusatz eine bleibende Fällung beobachtet.

Sämtliche Hydrolysenprodukte wurden nach dem Waschen mit wasserfreiem Lösungsmittel im getrockneten Luftstrom getrocknet. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefaßt:

Tab. 12 Analysenergebnisse von Hydrolysenprodukten, die durch Zutropfen eines wasserhaltigen Lösungsmittels zu Ester-Pyridin-Lösungen gewonnen wurden

Pyr.: Ester	Lösungsmittel	Trocknung	GeO ₂ %	Pyr. %	Pyr.: Ge
1 : 0,09	CHCl ₃	Luftstrom	83,05	11,48	1 : 5,46
		Vak.H ₂ SO ₄ 60 h	84,5	10,85	1 : 5,88
		1 Woche	85,9	10,73	1 : 6,06
1 : 0,09	CHCl ₃	Vak.K-gel	86,9	8,33	1 : 7,88
1 : 0,1	Äther	Luftstrom	80,8	12,05	1 : 5,07
1 : 0,13	"	" "	83,3	12,13	1 : 5,18
1 : 0,17	Alkohol	" "	77,75	11,35	1 : 5,18
1 : 0,2	" "	" "	83,5	11,05	1 : 5,7
1 : 0,33	Äther	" "	84,25	10,99	1 : 5,82
1 : 0,5	"	" "	83,6	9,56	1 : 6,6
1 : 2,5	"	" "	85,5	7,14	1 : 9,05
-	"	" "	80,85	12,12	1 : 5,05
-	Dioxan	" "	81,3	13,0	1 : 4,73
Siedehitze	" "	" "	83,7	8,96	1 : 7,05

Gerade bei den Pyridinium-Germanaten wurde eine relativ breite Streuung der Werte für das Verhältnis Pyridin : Germanium gefunden. Am häufigsten traten dabei Werte zwischen 1 : 5 und 1 : 6 auf. Um festzustellen, ob überhaupt noch eine Salzbildung mit Pyridin stattfindet, wurden von verschiedenen Hydrolysenprodukten IR-Spektren aufgenommen und untereinander verglichen. Aus dem Vergleich der Spektren geht hervor, daß z.B. bei dem aus Alkohol gefällten Salz Py.IA. mit großer Wahrscheinlichkeit eine Verbindungsbildung eingetreten sein muß. Das Verhältnis von Pyridin : Germanium ergab 1 : 5,18. Dagegen lassen die Spektren von drei anderen Salzen mit den Bezeichnungen Py.IÄ. , NPy.IÄ. und Py.ID. mit Sicherheit erkennen, daß in diesen Hydrolysenprodukten viel GeO₂ vorgelegen hat, d.h. daß also keine bzw. nur partielle Salzbildung stattgefunden haben kann. Das Verhältnis Pyridin : Germanium

der Hydrolysenprodukte hatte folgende Werte:

Py.IÄ. 1 : 5,05

NPy.IÄ. 1 : 5,19

Py.ID. 1 : 4,73

Es ist natürlich auch möglich, daß die bei der Esterhydrolyse gebildeten Pyridinium-Germanate nur sehr instabil sind und vor Aufnahme des IR-Spektrums wieder zum Teil zerfallen waren. Dafür spricht die Beobachtung, daß gut gewaschene und getrocknete Produkte nach eintägigem Stehen unter Verschuß wieder einen deutlich wahrnehmbaren Pyridingeruch zeigten. Bei der Reinigung und Trocknung der Hydrolysenprodukte war es deshalb sehr schwierig zu beurteilen, ob die Fällungen noch Pyridin adsorptiv gebunden enthielten, oder ob schon eine Zersetzung der Produkte eingetreten war. Das Problem spiegelt sich in den Analysenergebnissen wieder.

Daß in dem IR-Spektrum des aus Alkohol gefällten Pyridinium-Germanats keine GeO_2 -Banden auftreten, diese jedoch in dem aus Äther gefällten Produkt der gleichen Zusammensetzung sehr deutlich zu erkennen sind, wirft die Frage auf, ob das Pyridinium-Germanat nicht als eine Übergangsform zwischen einer Sals- und einer adsorptiven Bindung zu betrachten ist. Eine andere Möglichkeit zur Erklärung dieser Beobachtung wäre die Annahme, daß das bei der Zersetzung frei werdende Pyridin von dem gleichzeitig gebildeten GeO_2 adsorptiv gebunden wird. Aufgrund des IR-Spektrums kann nur gesagt werden, daß diese Verbindung nicht identisch ist mit einem der übrigen Germanate, die in dieser Arbeit dargestellt wurden.

Leider gelang auch nicht die Darstellung von Pyridinium-Germanaten aus wäßriger Lösung. Konzentriertere Lösungen der Hydrolysenprodukte in Wasser hatten einen starken Pyridingeruch. Die feste Kruste, die nach Verdunsten des Wassers die Glasoberfläche des Gefäßes bedeckte, bestand aus reinem GeO_2 .

4.0 IR-spektroskopische Untersuchungen der dargestellten Germanate

Da eine eindeutige analytische Identifizierung der hergestellten Germanate nicht möglich war und eine röntgenographische Untersuchung der Salze aufgrund ihres amorphen Charakters fehlschlug, wurden von den verschiedenen Salzen IR-Spektren ⁺) im Bereich von $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Aus der Gleichheit oder sehr großen Ähnlichkeit der IR-Spektren zweier Hydrolysenprodukte mit dem gleichen Basekation, aber unterschiedlicher Zusammensetzung, geht der gleichartige Aufbau beider Verbindungen hervor. Eine Verschiebung der Banden im IR-Spektrum von Fällungsprodukten mit gleichen Kationen ist andererseits ein sicheres Zeichen dafür, daß sich Salze gebildet haben, die unterschiedlich aufgebaut sein müssen.

Ebenso ist schnell zu erkennen, ob die Salze Wasser enthalten, was aus dem Auftreten der OH-Deformationsbande zwischen $1620 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ und der OH-Valenzbande bei $3200 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ hervorgeht. Eine Bande bei 885 cm^{-1} und der sehr charakteristische Peak bei 960 cm^{-1} sind typisch für die lösliche, hexagonale Modifikation des GeO_2 . Treten sie in dem Spektrum von Hydrolysenprodukten auf, so geht eindeutig daraus hervor, daß in dem Produkt auch GeO_2 vorliegt.

Beim Vergleich von aus wässriger Lösung sowie aus wasserfreien Lösungsmitteln durch Esterhydrolyse hergestellten Germanaten mit dem gleichen Basekation zeigte sich jeweils ein sehr ähnliches IR-Spektrum. Man kann daher annehmen, daß sich in beiden Fällen Verbindungen mit der gleichen oder sehr ähnlichen Anionenstruktur gebildet hatten.

Alle IR-Spektren der Germanate wurden mit den Spektren von Germaniumdioxiden mit verschiedenem Wassergehalt (GeO_2I , GeO_2II und GeO_2III) verglichen.

GeO_2I war ein im Trockenschrank bei $80 - 100^\circ \text{C}$ getrocknetes pulveriges Produkt, das durch Hydrolyse des Germaniumsäureesters erhalten wurde. Das Auftreten der OH-Deformations-

⁺) Die Spektrogramme wurden mit einem Spektralphotometer IR 7 der Firma Beckman aufgenommen. Von den einzelnen Substanzen wurden KBr-Preßlinge angefertigt. Die Aufnahmen erfolgten nach dem Doppelstrahlverfahren unter Verwendung eines NaCl-Prismas.

schwingung bei 1637 cm^{-1} und der OH-Valenzbande bei 3470 cm^{-1} zeigt, daß das Produkt noch wasserhaltig ist. Das GeO_2I wurde dann ca. 10 Minuten in einem Porzellantiegel auf dem Bunsenbrenner geglüht. Dieses Produkt wurde mit GeO_2II bezeichnet. Im Spektrum von GeO_2II tritt keine OH-Deformationsbande mehr auf. Ebenso ist die kräftige Bande des GeO_2I bei 760 cm^{-1} im GeO_2II stark zusammengeschrumpft. Dagegen weist die breite, aber nur noch schwache Bande im OH-Valenzbereich auf einen geringen OH-Gehalt. Ein vier bis fünf Stunden lang bei 1000°C im Glühofen geglühtes GeO_2 mit der Bezeichnung GeO_2III ergab das Spektrum eines völlig wasserfreien Produktes. In diesem Spektrum war auch die Bande bei 760 bzw. 769 cm^{-1} verschwunden. Da diese noch in dem Spektrum von GeO_2II zusammen mit der OH-Valenzschwingung auftrat, ist anzunehmen, daß zwischen beiden Banden ein Zusammenhang besteht. Im GeO_2II war nur noch die OH-Valenzschwingung, nicht mehr die Deformationsschwingung zu beobachten. Dieses OH kann nur noch als Hydroxid vorliegen. Andererseits beweist das Auftreten von $\nu(\text{MeOH})$ -Frequenzen zwischen 600 und 1400 cm^{-1} die Anwesenheit von Hydroxiden (40). Man kann daher die Bande bei 760 cm^{-1} der Deformationsschwingung $\nu(\text{GeOH})$ zuschreiben. Im GeO_2I ist diese Bande sehr kräftig. Es ist daher zu vermuten, daß das GeO_2 nicht als Oxidhydrat, sondern z.T. als Hydroxid vorlag.

4.1 IR-Spektrum von Kalium-Germanat und Guanidinium-Germanat

Im IR-Spektrum des aus Wasser gefällten zeolithischen Heptagermanats ist wieder die Deformations- und Valenzschwingung der OH-Gruppe zu erkennen. Die starke Verschiebung der Deformationsbande von 1637 cm^{-1} nach 1715 cm^{-1} und der Valenzbande von 3470 cm^{-1} nach 3210 cm^{-1} deutet auf eine sehr starke Wasserstoff-Brückenbindung. Typisch für diese Brückenbindung ist die Annäherung von $\nu(\text{OH})$ und $\nu(\text{OH})$. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit wurden zeolithische Heptagermanate untersucht (41). Die Bande bei 1700 cm^{-1} , die bei den Heptagermanaten der einwertigen Kationen auftritt, wurde dort der Deformationsschwingung des H_3O^+ zugeschrieben, so daß diese Verbindungen als $\text{M}_3(\text{H}_3\text{O})\text{Ge}_7\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zu formulieren wären.

Die Bandenlage der OH-Deformations- und

-Valenzschwingung bei 1655 cm^{-1} und 3422 cm^{-1} des durch Esterhydrolyse gefällten Kalium-Germanats beweist die Anwesenheit von Wasser. Die Lagen der GeO_2 -Valenzschwingungen bei beiden Kalium-Germanaten (774 cm^{-1} und 783 cm^{-1}) unterscheiden sich nur sehr wenig, was auf den gleichen Aufbau der Verbindungen schließen läßt.

Das Guanidinium-Germanat mit einem den Heptagermanaten entsprechenden Verhältnis von 1 Guanidin : 2,33 Germanium zeigt im Bereich der GeO_2 -Valenzschwingung eine Bandenverbreiterung, die wahrscheinlich durch die Überlagerung mit Deformationsschwingungen des organischen Restes hervorgerufen wird. Die Bande ist nur wenig verschoben (von 774 cm^{-1} bzw. 783 cm^{-1} bei den Kalium-Germanaten nach 788 cm^{-1} bei dem Guanidinium-Germanat), so daß sich das Salz dem Typ der Heptagermanate zuordnen läßt. In Bezug auf den Wassergehalt läßt das Spektrum des Guanidinium-Germanats keine Aussage zu. Im Bereich der OH-Valenzschwingung kann sich die NH_2 -Gruppe durch 2 Banden im Bereich von $3200 - 3400\text{ cm}^{-1}$ bemerkbar machen, während Deformationsschwingungen zwischen $1510 - 1640\text{ cm}^{-1}$ auftreten. Die $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung verursacht bei 1670 cm^{-1} eine starke Bande, so daß auch hier die OH-Deformationsschwingung verdeckt wird.

4.2 IR-Spektrum von Piperidinium-Germanat

Die IR-Spektren der aus Wasser und Benzin gefällten Piperidinium-Germanate sind kaum voneinander zu unterscheiden. Es zeigt sich hiermit, daß die Verbindung, die aus einer wäßrigen Lösung mit Alkohol und Äther gefällt wurde, mit dem Salz der Esterhydrolyse mit großer Wahrscheinlichkeit identisch ist. Beide Salze enthalten wieder Wasser, wie aus $\nu(\text{OH})$ bei 1620 cm^{-1} und $\nu(\text{OH})$ bei 3400 cm^{-1} hervorgeht. Die Bande der GeO_2 -Valenzschwingung tritt bei 789 cm^{-1} bzw. 791 cm^{-1} auf und unterscheidet sich damit etwas von den Heptagermanaten (774 cm^{-1}).

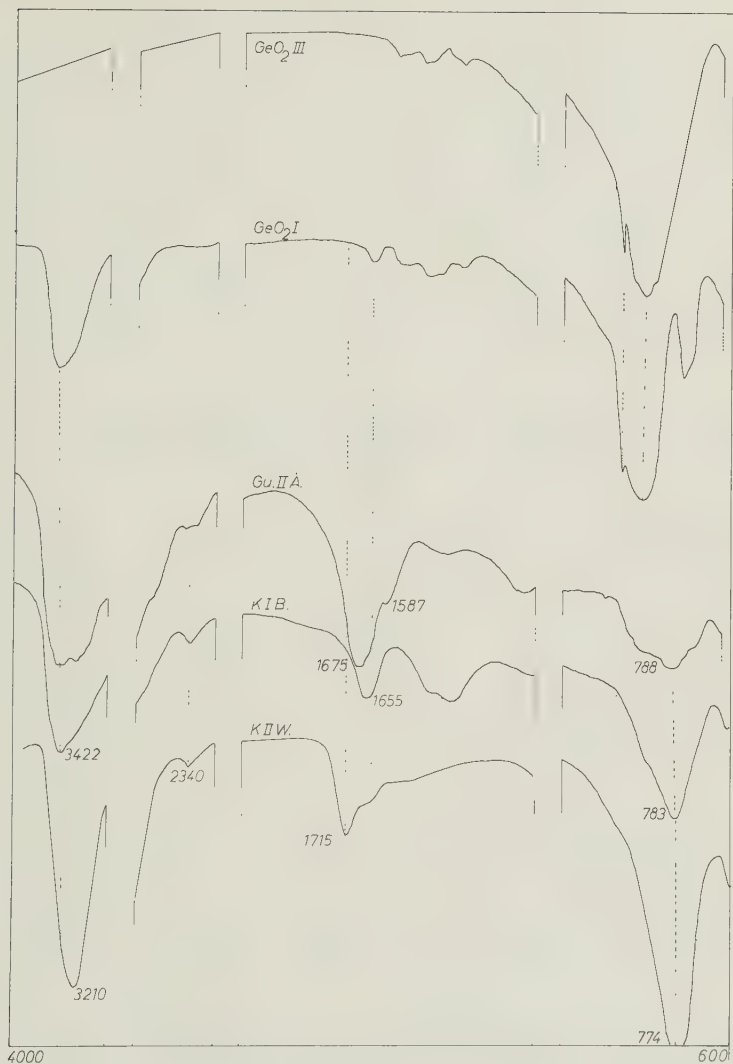


IR-Spektren von GeO_2 mit verschiedenem H_2O -Gehalt

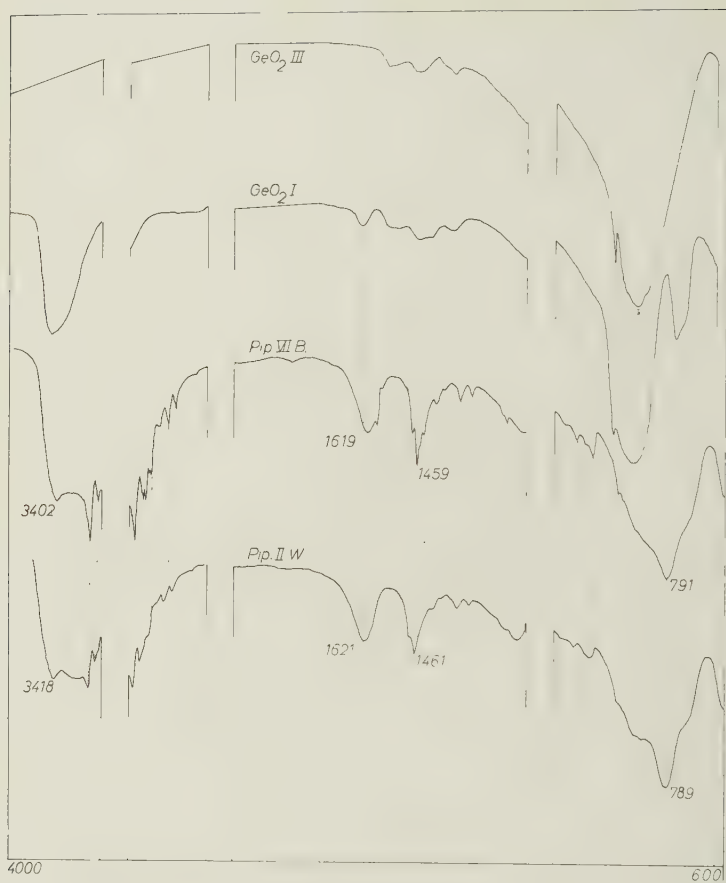
$\text{GeO}_2 \text{ I}$ bei 80 - 100° C im Trockenschrank getrocknet

$\text{GeO}_2 \text{ II}$ 10 Minuten über dem Bunsenbrenner geglüht

$\text{GeO}_2 \text{ III}$ 4 - 5 Stunden bei 1000° C im Glühofen geglüht



Vergleich der IR-Spektren von
 kalium-Germanat aus Wasser = k II w.
 kalium-Germanat aus Benzin = k I B.
 Guanidinium-Germanat aus Ather = Gu. II A.
 mit GeO₂I und GeO₂III



Vergleich der IR-Spektren von
Piperidinium-Germanat aus Wasser = Pip. II W.
Piperidinium-Germanat aus Benzin = Pip. VII B.
mit GeO₂ I und GeO₂ III

4.3 IR-Spektren von einigen Alkylammonium-Germanaten

Von den Alkylammonium-Germanaten wurden nur das aus Benzin und Wasser gefällte prim.n-Butylammonium-Germanat sowie das aus Wasser dargestellte prim.n-Amylammonium-Germanat IR-spektroskopisch untersucht. Aus den Spektren der prim.n-Butylammonium-Germanate geht die Gleichheit beider Verbindungen hervor. In beiden sind wieder die Wasserbanden zu erkennen. Der Vergleich mit dem prim.n-Amylammonium-Germanat ergibt nur eine leichte Verschiebung der GeO-Valenzschwingung. Auf eine Untersuchung der sek.n-Butylammonium-Germanate wurde verzichtet, da ein völlig analoges Spektrum zu erwarten ist.

4.4 IR-Spektrum von Ammonium-Germanat und Tri-n-Butylammonium-Germanat

Das aus Wasser dargestellte Ammonium-Heptagermanat weist eine dem Kalium-Heptagermanat entsprechende Bandenlage für die OH-Deformationsschwingung bei 1705 cm^{-1} auf. Im OH-Valenzbereich findet dagegen eine Überlagerung mit der NH-Valenzschwingung statt, so daß nur eine kräftige Bande bei 3225 cm^{-1} auftritt. Die Bande der GeO-Valenzschwingung ist gegenüber dem Kalium-Heptagermanat (774 cm^{-1}) nach 789 cm^{-1} verschoben. Die intensive Bande bei 1444 cm^{-1} wird durch die NH-Deformationsschwingung hervorgerufen.

Die Ammonium-Germanate der Esterhydrolyse zeigen die typischen Banden für Wasser. Außerdem tritt die starke NH-Deformationsbande hier zwischen $1405 - 1409\text{ cm}^{-1}$ auf. Im OH-Valenzbereich überlagern sich $\nu(\text{NH})$ und $\nu(\text{OH})$. Die GeO-Valenzschwingung des aus Wasser gefällten Ammonium-Germanats (789 cm^{-1}) verlagert sich bei dem Hydrolysenprodukt nach $800 - 807\text{ cm}^{-1}$.

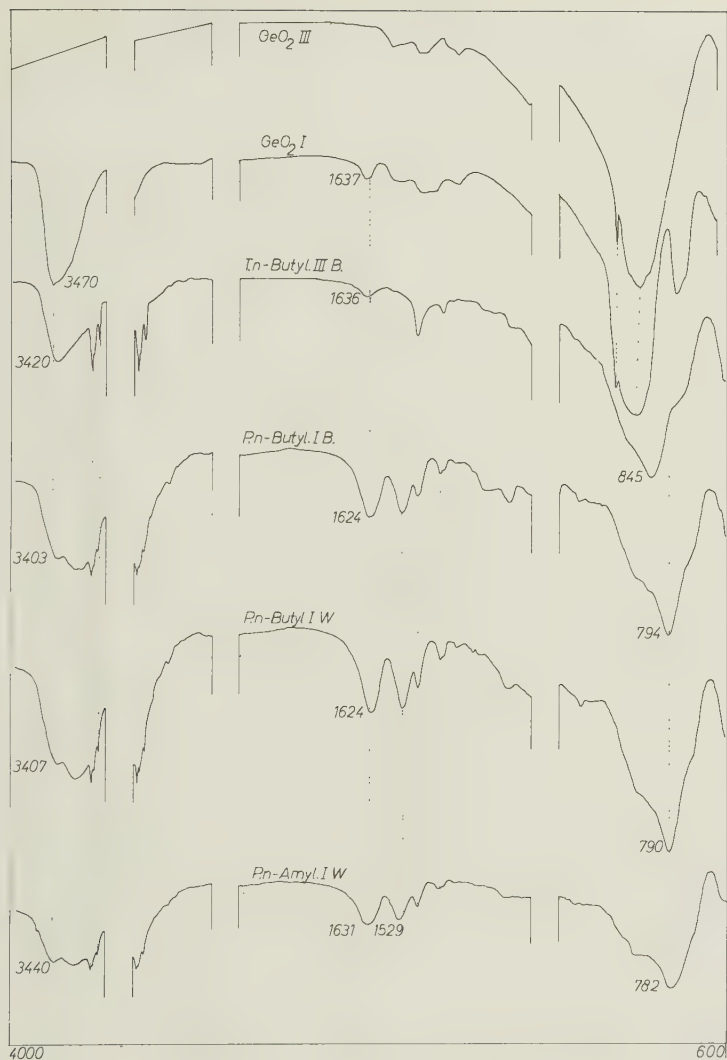
Aus dem IR-Spektrum geht eindeutig der unterschiedliche Charakter der Wasserbindung bei den beiden Ammonium-Germanaten hervor. Gegenüber dem Hydrolysenprodukt liegt in dem Ammoniumsalz aus Wasser eine starke Wasserstoffbrücken-Bindung vor. Die etwas unterschiedliche Bandenlage von $\nu(\text{GeO})$ bei diesen Verbindungen deutet auf eine leichte Strukturänderung.

Beide Ammonium-Germanate zeigen auch im Vakuum ein unterschiedliches Verhalten. Das aus Wasser gefällte Salz verändert sich nicht, während das Hydrolysenprodukt

1 Mol Ammoniak und 2 Mole Wasser abgibt. Ein Hydrolysenprodukt, das bei 100°C 12 Stunden im Vakuum über P_2O_5 getrocknet wurde, läßt im IR-Spektrum einen deutlichen Intensitätsverlust der NH -Deformationsschwingung bei 1408 cm^{-1} erkennen, während sich die OH -Deformationsschwingung kaum verändert. Im OH -Valenzbereich ist eine breite Bande mit zwei nur schlecht ausgeprägten Maxima bei 3242 und 3435 cm^{-1} zu beobachten. Das erste rührt von der NH -, das zweite von der OH -Valenzschwingung her. Aus dem Auftreten der beiden Banden des GeO_2 bei 886 und 960 cm^{-1} ist ersichtlich, daß die intensive Trocknung des Hydrolysenproduktes zu einer Zersetzung der Substanz führt. Offensichtlich wird NH_3 leichter als Wasser abgegeben, wie aus der unterschiedlichen Intensitätsabnahme der entsprechenden Banden hervorgeht. Das Auftreten der Bande bei 760 cm^{-1} deutet auf die Bildung von GeOH -Gruppierungen.

Aufschlußreich ist das IR-Spektrum eines Hydrolysenproduktes ($\text{NH}_4\text{I D.}$), das durch Einleiten von NH_3 in eine siedende Ester-Dioxan-Lösung erhalten wurde. Dieses Salz weist eine von den übrigen Ammonium-Germanaten stark abweichende Zusammensetzung auf. Das Analysenergebnis, die auffällige Verschiebung der GeO -Valenzschwingung von 800 nach 844 cm^{-1} sowie das Auftreten von Wasserstoffbrücken-Bindung (1701 cm^{-1}) zeigen deutlich, daß sich unter diesen Bedingungen ein ganz anderes Ammonium-Germanat gebildet hatte.

Hinsichtlich der Bandenlage von $\nu(\text{GeO})$ ist noch ein anderes Salz zu erwähnen (T.n-Butyl.III B.). Die Hydrolyse des Germaniumsäureesters in Gegenwart von Tri-n-Butylamin führt zu einem Salz, in dessen Spektrum die Valenzschwingung von GeO ebenfalls bei 845 cm^{-1} auftritt. Das Base-Germanium-Verhältnis der Tri-n-Butylammonium-Verbindung ergab Werte, die zwischen $1 : 7,5$ bis $1 : 10,5$ lagen. Aus der gleichen Bandenlage von $\nu(\text{GeO})$ bei der Ammonium- und Tri-n-Butylammonium-Verbindung kann man vermuten, daß das Anion beider Verbindungen gleichartig aufgebaut ist bzw. den gleichen Kondensationsgrad besitzt, daß es sich also um ein 14-fach kondensiertes Anion handelt. Da in den Spektren der Ammoniumsalze keine CH -Valenz- und -Deformationsschwingungen beobachtet werden, können die Verbindungen keine organischen Bestandteile mehr enthalten.



Vergleich der IR-Spektren von

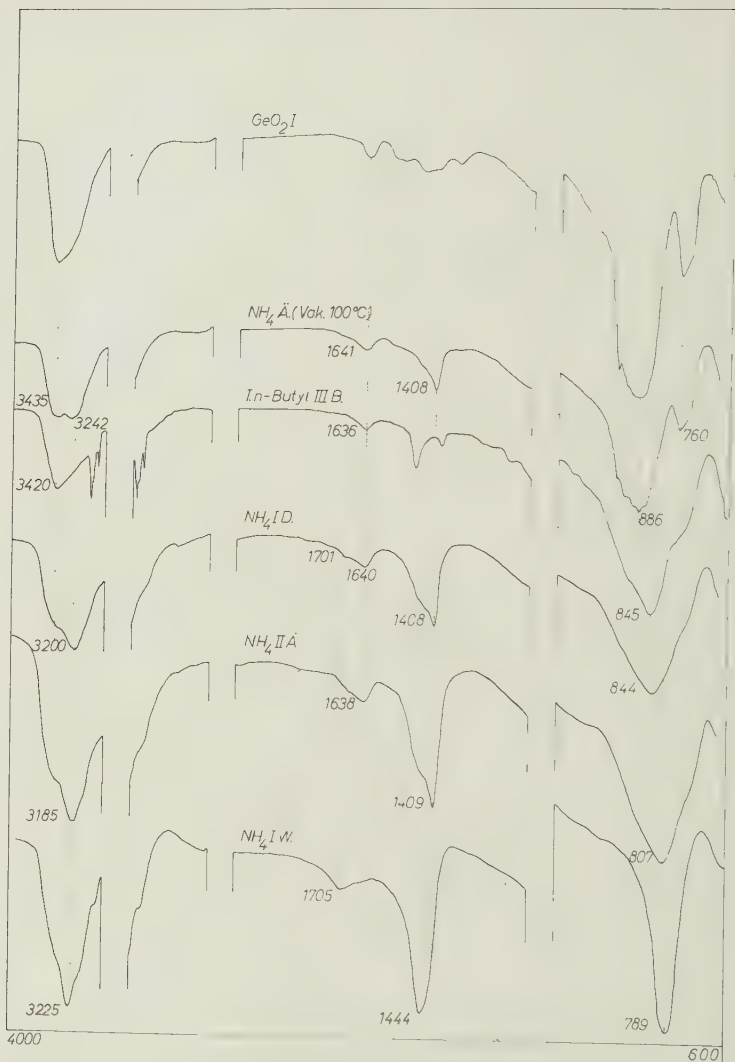
prim.n-Amylammonium-Germanat aus wasser = P.n-Amyl. I W.

prim.n-Butylammonium-Germanat aus wasser = P.n-Butyl. I W.

prim.n-Butylammonium-Germanat aus Benzin = P.n-Butyl. I B.

Tri-n-Butylammonium-Germanat aus Benzin = Tr.n-Butyl. III B.

mit GeO₂I und GeO₂III

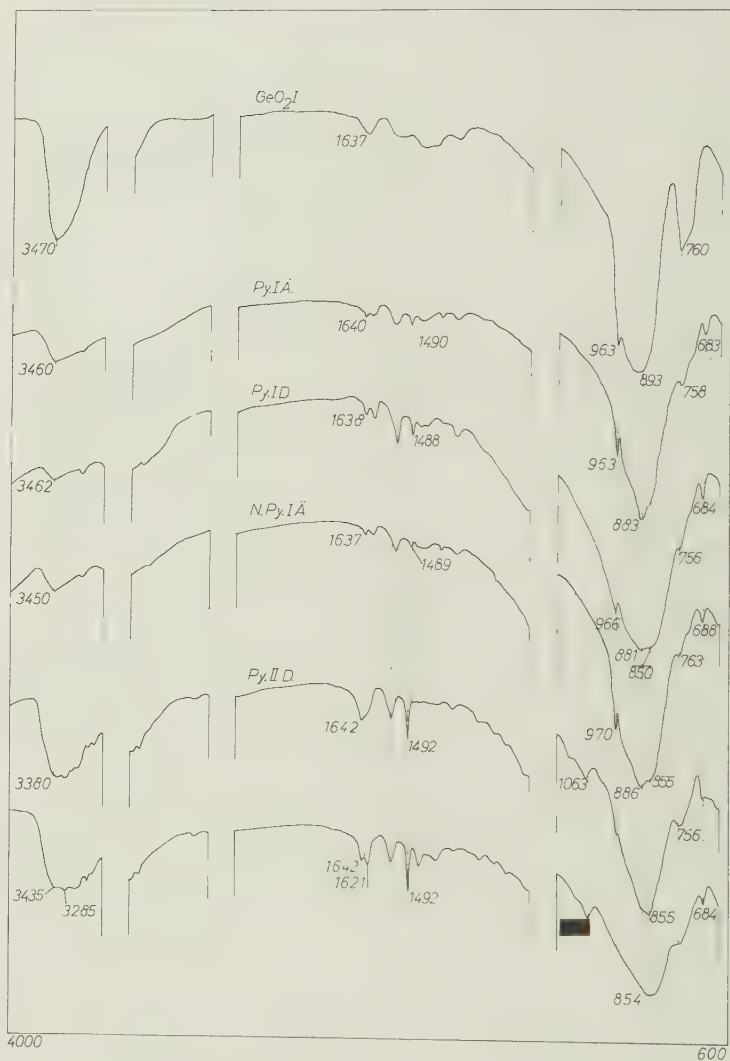


Vergleich der IR-Spektren von Ammonium-Germanat aus H₂O = NH₄ I W., Ammonium-Germanat aus Ather = NH₄ II Ä., Ammonium-Germanat aus Dioxan (Siedehitze) = NH₄ I D., Tri-n-Butylammonium-Germanat aus Benzin = T.n-Butyl III B. mit GeO₂ I

4.5 IR-Spektrum von Pyridinium-Germanat

Die schwachste Base, die zur Salzbildung bei der Esterhydrolyse verwendet wurde, war Pyridin. Bisher war mit allen Basen eine Salzbildung eingetreten, wie anhand der IR-Spektren zu erkennen ist. Beim Pyridin dagegen ist die Entscheidung nicht mehr so eindeutig zu treffen, da bei den Hydrolysenprodukten, die IR-spektroskopisch untersucht wurden, fast immer auch Absorptionsbanden des GeO_2 auftreten. Nur das aus Alkohol gefällte Salz (Py.I A.) mit einem Pyridin-Germanium-Verhältnis von rund 1 : 5 zeigt diese Banden nicht. Hier hat höchstwahrscheinlich eine Salzbildung stattgefunden. Bei den anderen Pyridinium-Germanaten liegt mehr oder weniger eine Mischung von Salz und GeO_2 vor, wie das z.B. gut bei dem Pyridinium-Germanat N.Py.I A. zu sehen ist. Für $\nu(\text{GeO})$ tritt eine starke Bande auf, die aber an der Spitze leicht aufgespalten ist. Das Maximum bei 855 cm^{-1} weist deutlich auf eine Salzbildung. Das zweite Maximum bei 886 cm^{-1} entspricht der GeO -Valenzschwingung des GeO_2 . Das Auftreten der GeO_2 -Banden kann einmal bedeuten, daß sich die gebildeten Pyridinium-Germanate wieder zersetzen, oder daß nur unvollständige Salzbildung stattfindet. Der Pyridingeruch, der sich nach kurzer Zeit bei den getrockneten Proben bemerkbar macht, deutet indessen eher auf eine Zersetzung der Pyridinium-Germanate.

Die Spektren zeigen ferner wieder die für Wasser typischen Absorptionsbanden. In den teilweise zersetzten Produkten tritt auch die Bande bei 760 cm^{-1} auf, die schon an anderer Stelle mit der Bildung von GeOH -Gruppen in Zusammenhang gebracht wurde.



Vergleich der IR-Spektren von Pyridinium-Germanat aus Alkohol = Py.I A. , Pyridinium-Germanat aus Dioxan = Py.I D. und Py.II D. und Pyridinium-Germanat aus Ather = N.Py.I A. und Py.I A. mit GeO₂I

5.0 Analysenmethoden

5.1 Bestimmung von Ammoniak und organischen Basen

Bis auf die Ammonium-Germanate enthielten sämtliche Germanate organische Basen als Kationen. Ammoniak und die organischen Basen wurden in einer Mikro-Kjeldahl-Schliffapparatur bestimmt. Guanidin und alle Amine wurden vor der Destillation mit Selen-Reaktionsgemisch in konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen und in Ammoniumsulfat überführt. Pyridin, Piperidin und Ammoniak konnten dagegen direkt mit NaOH freigesetzt und destilliert werden. Die Rücktitration der in der Vorlage vorhandenen überschüssigen HCl erfolgte mit Hilfe einer Kolbenbürette mit n/10 NaOH. Der Äquivalenzpunkt wurde durch den Umschlag des Mischindikators angezeigt. Pyridin dagegen wurde auf konduktometrischem Wege bestimmt. Es wurde ein Konduktoskop der Firma „Metrohm“ vom Typ E 165 verwendet. Als Meßzelle diente ein Leitfähigkeitsgefäß von 35 mm $\varnothing$ mit zwei platinisierten Platinelektroden im Abstand von 30 mm und mit einer Fläche von 1,5 cm². Die zu einer Kapillare ausgezogene Spitze der Kolbenbürette tauchte während der Titration in die Meßlösung. Es wurde mit n/10 NaOH titriert. Während der Messung wurde die Lösung gerührt.

5.2 Bestimmung von Germanium

Für die Bestimmung von Germanium steht eine Anzahl von Analysenmethoden zur Verfügung, über die schon teilweise in einer vorausgegangenen Arbeit berichtet wurde (35). Viele dieser Methoden sind unbefriedigend. Sie enthalten einmal zu viele Fehlerquellen und sind andererseits zu langwierig und umständlich, um eine rasche und genaue Analyse zu gewährleisten. Als eine einfache, genaue und schnelle Methode hatte sich die kolorimetrische Bestimmung des Germanium mit Ammoniummolybdat erwiesen. Sie wurde aber in der vorliegenden Arbeit nicht angewandt, da die Verwendung von Ammoniak und organischen Basen als Kationen für die Germanate das Analysenverfahren für Germanium erheblich vereinfachten: Die Einwaagen der getrockneten Germanate wurden in kleinen Porzellantieglern mit wenig konzentrierter HNO₃ behandelt.

Die überschüssige H_2O_2 wurde vorsichtig abgedampft. Durch langsame Temperatursteigerung trat eine Zersetzung der organischen Bestandteile bzw. deren Nitrate ein. Wurde zu schnell erhitzt, verpuffte der Tiegelinhalt gelegentlich, wobei Substanzteile aus dem Tiegel geschleudert wurden. Hatte sich die organische Substanz zersetzt, wurde der Tiegel im Glühofen 10 - 20 Minuten bei 1000°C gegluht. Der rein weiße Rückstand bestand aus reinem GeO_2 , welcher nach dem Abkühlen ausgewogen wurde. Diese Bestimmung ergab ausgezeichnete Werte. Sie wurde aber nur dort erfolgreich angewandt, wo es sich um trockene und gut wägbare Proben handelte.

Als Ergänzung zu dieser Methode wurde ein titrimetrisches Bestimmungsverfahren für Germanium herangezogen. Germanate bilden in Lösung, ähnlich den Boraten, mit mehrwertigen Alkoholen und Phenolen wie Glycerin, Mannit, Glucose und Brenzcatechin Komplexe, welche die Eigenschaft haben, sauer zu reagieren. Für die maßanalytische Bestimmung wurde die Brenzcatechin-Germaniumsäure nach der Vorschrift von E. Wunderlich und E. Göhring (42) verwendet. Brenzcatechin bildet mit Germanium noch stärkere Komplexe Säuren als Mannit. Während der Mannitkomplex einbasisch ist, werden zur Neutralisation der Brenzcatechin-Germaniumsäure 2 Mole Alkali verbraucht, was sich günstig auf die Analysengenauigkeit auswirkt.

Die Germanatlösung wurde unter Verwendung einer Glaselektrode und eines Potentiometers auf pH 5 gebracht. Nach dem Auflösen von etwa 2 - 3 g Brenzcatechin stellte sich ein konstantes pH von 2 - 3 ein. Anschließend wurde unter Rühren mit $n/10$ NaOH bis zum größten Potentialsprung, der den Äquivalenzpunkt angibt, titriert. Die Ergebnisse der Maßanalyse zeigten gute Übereinstimmung mit den Werten, die durch Auswiegen des GeO_2 -Rückstandes nach Verglühen der organischen Bestandteile erhalten wurden:

Bestimmungsart						
Maßanalytisch				Gravimetrisch		
Germanat	E (mg)	GeC ₂ (mg)	GeO ₂ %	E (mg)	GeO ₂ (mg)	GeO ₂ %
Ammonium-	60,8	50,1	82,25	60,85	50,3	82,7
prim.n-Amyl- ammonium-	100,6	69,8	69,4	145,2	100,5	69,25.
Pyridinium- +)	53,4	40,9	76,5	62,1	47,5	76,5
Piperidinium-	87,7	59,0	67,3	87,4	58,4	66,8
5 ml einer Ge(OC ₂ H ₅) ₄ - Lösung	-	80,8			80,4	
+) nach Verkochen des Pyridinanteils						

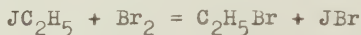
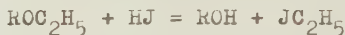
Die maßanalytische Methode wurde beispielsweise für die indirekte Bestimmung des Ge-H₂O-Verhältnisses der Piperidinium-Germanate angewandt: nach der Fällung mit einer bestimmten Wassermenge muß eine Piperidin-Ester-Lösung an Ester verarmt sein. Haben sich die Hydrolysenprodukte abgesetzt, wird ein Teil der überstehenden klaren Lösung abpipettiert und alles Germanium durch einen kleinen Wasserüberschuß aus diesem Teil ausgefällt. Diese Fällung wird am besten in einem Zentrifugenglas von 150 ml Inhalt vorgenommen, um das Fällungsprodukt scharf abzentrifugieren zu können. Die überstehende klare Lösung kann verworfen werden. Das am Gefäßboden haftende Germanat kann ohne Reinigung und Trocknung direkt in Wasser gelöst und auf seinen Germaniumanteil hin untersucht werden.

Ebenso war es durch Anwendung der maßanalytischen Bestimmungsmethode für Germanium leicht möglich, die Veränderung des Guanidin-Germanium-Verhältnisses mit der Anzahl der Waschvorgänge zu verfolgen. Das Verhältnis von Guanidin : Germanium konnte direkt aus den noch alkoholfeuchten Guanidinium-Germanaten bestimmt werden. Der Guanidinanteil wurde durch potentiometrische Titration mit n/10 HCl erhalten. Nach Einstellung von pH 5 konnte aus der gleichen Lösung der Germaniumgehalt durch potentiometrische Titration der Brenzcatechin-Germaniumsäure mit n/10 NaOH bestimmt werden. Das Verhältnis des Säureverbrauchs zu dem durch zwei dividierten Laugenverbrauch entsprach direkt dem Verhältnis Guanidin : Germanium des Hydrolysenprodukts.

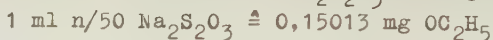
5.3 Alkoxybestimmung

Die Bestimmung erfolgte nach F. Viebeck und C. Brecher (43) in einer Mikroapparatur nach E. Wiesenberger. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:

Durch Jodwasserstoffsäure ($\alpha = 1,7$) wird die Alkoxygruppe in Alkyljodid überführt, das in einer Natriumacetat-Eisessig-Lösung, die einige Tropfen Brom enthält, aufgefangen wird:



Das überschüssige Brom wird durch Ameisensäure zerstört und das ausgeschiedene Jod mit $n/50 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert.



6.0 Zusammenfassung

Bei der vorsichtigen Hydrolyse von Germaniumsäure-tetraäthylester in Gegenwart von Basen entstehen Polygermanate. Sie fallen als voluminöse, röntgenamorphe Niederschläge aus. Die Untersuchung ihrer Zusammensetzung wird dadurch erschwert, daß sie aufgrund ihrer großen Oberfläche hartnäckig Basen adsorbieren. Zur näheren Charakterisierung wurden ihre IR-Spektren aufgenommen und mit den Spektren von aus wässriger Lösung dargestellten Salzen der entsprechenden Basen verglichen. Ferner wurden Ionengewichtsoestimmungen mit der Ultrazentrifuge an Lösungen einiger dieser Salze durchgeführt.

Untersucht wurden Salze mit Kalium, Guanidin, Alkylaminen, Piperidin, Ammoniak und Pyridin.

Kalium und Guanidin bilden Salze der Zusammensetzung

$K_3HGe_7O_{16} \cdot xH_2O$ bzw. $(Gu.H)_3HGe_7O_{16} \cdot xH_2O$. Die IR-Spektren beider Salze sind im Bereich der GeO-Schwingungen weitgehend identisch. Auch Ammonium bildet ein Heptagermanat

$(NH_4)_3HGe_7O_{16} \cdot xH_2O$, dessen IR-Spektrum mit dem eines aus wässriger Lösung dargestellten Salzes dieser Zusammensetzung bis auf die Lage der NH- und OH-Deformationsbanden identisch ist. Die Salze unterscheiden sich möglicherweise in der Art der Wasserbindung. Beim Trocknen der durch Hydrolyse dargestellten Ammonium-Germanate im Vakuum sinkt das Verhältnis $NH_3 : Ge$ auf 2 : 7. Ein Ammonium-Germanat mit dem Verhältnis 3 $NH_3 : 14 Ge$ wurde durch Esterhydrolyse in Dioxan als Lösungsmittel erhalten. Es bestehen also offenbar Gleichgewichte zwischen Hepta- und Tetradeka-Germanationen.

Für die Existenz von Tetradeka-Germanationen spricht auch die Zusammensetzung von Alkylammonium-Germanaten (Alkyl = prim.n-Butyl, sek.n-Butyl, prim.n-Amyl), die sich als $(BH)_5HGe_{14}O_{31}$ bzw. $(BH)_4H_2Ge_{14}O_{31}$ (B = Basekation) formulieren lassen. Ionengewichtsbestimmungen an einem aus wässriger Lösung dargestellten n-Butylammonium-Germanat ergaben ein Anionengewicht von 1496 in guter Übereinstimmung mit dem Gewicht des $H_2Ge_{14}O_{31}^{4-}$ (M = 1514).

Ein hochkondensiertes Anion besitzt auch das Piperidinium-Germanat. Die Ultrazentrifugenbestimmung ergab einen Wert von 1400. Da bei den durch Esterhydrolyse hergestellten Salzen ein etwas anderes Verhältnis Piperidin : Germanium gefunden

wurde (1 : 3) als bei entsprechenden aus wässriger Lösung gewonnenen Salzen (1 : 3,2), kann nicht entschieden werden, ob die Formulierung $(\text{Pip.H})_4\text{Ge}_{12}\text{O}_{26}$ oder $(\text{Pip.H})_4\text{Ge}_{13}\text{O}_{28}$ richtig ist.

In Gegenwart von Pyridin bilden sich sehr basearme Verbindungen. Offenbar findet nur teilweise Salzbildung statt. Die IR-Spektren zeigen, daß die Produkte zum großen Teil aus GeO_2 bestehen.

Während bisher angenommen wurde, daß in Lösungen Polygermanationen mit einem maximalen Kondensationsgrad von 8 vorliegen, zeigen die Untersuchungen, daß noch weit höher aggregierte Polyanionen existieren müssen.

7.0 Literaturverzeichnis

- (1) W. Pugh:
J. chem. Soc. (London) (1929), 1537
- (2) A. Tchakirian:
C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 187, 229 (1928)
- (3) G. Carpéni:
J. chim. physique 45, 130 (1948)
G. Carpéni:
Bull. Soc. chim. France (5) 19, 1010 (1952)
- (4) P. Souchay:
Bull. Soc. chim. France (5) 20, 395 (1953)
- (5) W. A. Roth und O. Schwartz:
Chem. Ber. 59, 338 (1926)
- (6) H. Nowotny und A. Wittmann:
Mh. Chem. 85, 558 (1954)
- (7) A. Wittmann und H. Nowotny:
Mh. Chem. 87, 654 (1956)
- (8) P. Papamantellos und A. Wittmann:
Mh. Chem. 92, 805 (1961)
- (9) A. Tchakirian und W. Wallace:
Bull. Soc. chim. France 1067 (1954)
- (10) A. Tchakirian und G. Carpéni:
C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 226, 1094 (1948)
- (11) G. Carpéni, Y. Hamann, J. Haladjian und G. Périnet:
Bull. Soc. chim. France 1903 (1960)
- (12) A. Piétri, J. Haladjian, G. Périnet und G. Carpéni:
Bull. Soc. chim. France 27, 1909 (1960)
- (13) D. Everest und J. Salmon:
J. chem. Soc. (London) (1954), 2438
- (14) E. R. Shaw, J. F. Corwin und J. W. Edwards:
J. Amer. chem. Soc. 80, 1536 (1958)
- (15) N. Ingri:
Acta Chem. Scand. 17, 597 (1963)
- (16) J. Haas, N. Konopik, F. Mark und A. Neckel:
Angew. Chem. 106, Jan. (1964)
- (17) J. Haas, N. Konopik, F. Mark und A. Neckel:
Mh. Chem. 95, 1141 (1964)
- (18) O. D. Lyakh, I. A. Sheka und E. V. Perfil:
Dopovidi Akad. Nauk Ukr.RSR, (1965) No.12, 1605

- (19) V. A. Vekhov, B. S. Vitukhnoskaya und R. F. Doronkina:
Zhurn. Neorg. Khim. (1966) 11, No.2, 237
≡ Russ. J. Inorg. Chem. (1966) No.2, 132
- (20) D. A. Everest und J. C. Harrison:
J. chem. Soc. (London) (1959), 2178
- (21) J. F. White, E. R. Shaw und J. F. Corwin:
Analytic Chem. 31, 315 (1959)
- (22) N. Ingri und G. Lundgren:
Arkiv Kemi 18, 479 (1961)
- (23) N. Ingri und G. Lundgren:
Acta Chem. Scand. 17, 617 (1963)
- (24) A. Wittmann und P. Papamantellos:
Mh. Chem. 91, 855 (1960)
- (25) J. P. Labbé:
Ann. Chim. t.10, 317 (1965)
- (26) M. Krishna Murthy und J. Ip:
J. Am. Ceram. Soc. 47, 328 (1964)
- (27) H. Nowotny und A. Wittmann:
Mh. Chem. 84, 701 (1953)
- (28) E. Modern und A. Wittmann:
Mh. Chem. 97, 1242 (1966)
- (29) A. Wittmann und E. Modern:
Mh. Chem. 96, 581 (1965)
- (30) P. Papamantellos:
Mh. Chem. 95, 863 (1964)
- (31) P. Papamantellos und A. Wittmann:
Mh. Chem. 93, 582 (1962)
- (32) K. F. Jahr und J. Fuchs:
Chem. Ber. 96, 2457 (1963)
- (33) D. L. Tabern, W. R. Orndorff und L. M. Dennis:
J. Amer. chem. Soc. 47, 2039 (1925)
- (34) D. C. Bradley, K. Kay und W. Wardlaw:
Chem. and Ind. 746 (1953)
- (35) W. Repenthin:
Diplomarbeit Freie Univ. Berlin (1964)
- (36) Inorganic Syntheses Vol.II 109
- (37) W. Plötz:
Dissertation Freie Univ. Berlin (1966)
- (38) H. Ramsay:
Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 4386 (1908)

- (39) G. Heller:
Dissertation Freie Univ. Berlin (1962)
- (40) H. Siebert:
Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der
anorganischen Chemie
Springer - Verlag (1966)
- (41) A. Marksteiner, A. Neckel, H. Nowotny:
Mh. Chem. 96, 1427 (1965)
- (42) E. Wunderlich und E. Göhring:
Z. anal. Chem. 169, 346 (1959)
- (43) F. Vieböck und C. Brecher:
s. F. Pregl, Quantitative Organische Mikroana-
lyse S. 226, 5. Aufl. Springer - Verlag (1947)

Die vorliegende Arbeit wurde von September 1964 bis Mai 1967 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. K. F. J a h r durchgeführt.

Meinem verehrten Doktorvater,

Herrn Professor Dr. K. F. J a h r , möchte ich für seine Unterstützung sowie für die Bereitstellung der Mittel sehr herzlich danken.

Ebenfalls danke ich Herrn Dr. J. F u c h s für viele Hinweise und ständige Hilfsbereitschaft.

Ferner möchte ich an dieser Stelle Frau Dr. I. P e r n o l l für die IR-spektroskopischen Untersuchungen und Herrn Dr. H. P. S t o c k für die Ionengewichtsbestimmungen herzlich danken.

Lebenslauf

Am 28. August 1938 wurde ich, Wolfgang Ludwig Repenthin, als zweiter Sohn des selbständigen Textilkaufmanns Hans-Ulrich Repenthin und seiner Ehefrau Johanna, geb. Heil, in Berlin-Wilmersdorf geboren.

Mein Vater wurde 1942 im Raum von Stalingrad vermißt und 1950 für tot erklärt.

Bis zur Evakuierung nach Breslau im Sommer 1943 lebten wir in dem großelterlichen Haus in Berlin-Lichterfelde. In Breslau wurde ich eingeschult. Im Januar 1945 flüchteten wir nach Chemnitz zu den Eltern meiner Mutter. Fortsetzung des Schulbesuchs bis zur Zerstörung der Stadt im März 1945. Nach einem Flüchtlingsaufenthalt von vier Monaten in Geyer im Erzgebirge kehrten wir im Juli 1945 in unser Haus in Berlin-Lichterfelde zurück.

Ostern 1957 erhielt ich an der Lilienthalschule, Lichterfelde, das Reifezeugnis. Im Sommersemester 1957 begann ich mit dem Chemiestudium an der Freien Universität Berlin, wo ich im Frühjahr 1960 die Vorprüfung zur Diplomprüfung und im Februar 1963 die Diplom-Hauptprüfung ablegte. Meine Diplomarbeit „Über die Darstellung des Orthogermaniumsäure-tetraäthylesters und seine Hydrolyse mit alkoholischer KOH“ fertigte ich vom Juni 1963 bis Mai 1964 am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. F. Jahr an. Im September 1964 begann ich mit den Arbeiten für die vorliegende Dissertation.

Von Oktober 1963 bis Dezember 1964 war ich am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin als studentische Hilfskraft und anschließend als wissenschaftlicher Hilfsassistent angestellt. Im Oktober 1966 wurde ich zum wissenschaftlichen Assistenten ernannt.

